

Versuche an optisch aktiven Biphenylen

Zusammenhänge zwischen Konfiguration, Konformation
und Circular dichroismus

DISSERTATION
zur Erlangung
des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

von
Michael Bloch
Jerusalem

Bochum 1969



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Versuche an optisch aktiven Biphenylen

Zusammenhänge zwischen Konfiguration, Konformation
und Circular dichroismus

DISSERTATION
zur Erlangung
des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum



von
Michael Bloch
Jerusalem

Bochum 1969



Dissertation eingereicht am : 4. 3. 1969

Tag der mündlichen Prüfung : 22. 3. 1969

Referent : Prof. Dr. H. Musso

Korreferent : Prof. Dr. G. Wilke

Meinen Eltern

Diese Arbeit wurde im chemischen Institut der Philipps
Universität Marburg unter der Leitung von Herrn
Prof. Dr. H. Musso in der Zeit von August 1967 bis
Januar 1969 angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H. Musso danke ich für die Themenstellung,
die wertvollen Ratschläge und die Unterstützung meiner Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

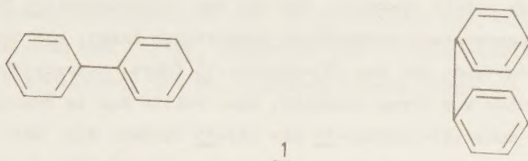
	Seite
1. Zur Geschichte der optisch aktiven Biphenyle	1
1.1. Die Kauflersche Theorie	1
1.2. Die absolute Konfiguration von optisch aktiven Biphenylderivaten	1
1.2.1. Die Zuordnung von W. Kuhn	1
1.2.2. Die Zuordnung von K. Mislow	2
1.2.3. Die Zuordnung von J.A. Berson	2
1.2.4. Die Zuordnung von Shun - ichi - Yamada	3
2. Die Konformation von Biphenyl und seinen Derivaten	4
2.1. Allgemeine Bemerkungen	4
2.1.1. Dipolmomentmessungen	4
2.1.2. Kerr - Konstanten - Messungen	5
2.1.3. Elektronenbeugungsmessungen	5
2.1.4. NMR - Messungen	5
2.1.5. Messungen der UV - Spektren	5
2.1.6. IR - Messungen	9
2.1.7. Messungen der optischen Drehung bei 589 mμ	10
3. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration und Konformation mit Hilfe von ORD und CD	13
3.1. Zur Theorie von ORD und CD	13
3.2. Bestimmung der absoluten Konfiguration mit Hilfe von ORD und CD	14
3.3. Bestimmung der Konformation mit Hilfe von ORD und CD	16
3.4. Die Bestimmung der Konformation von optisch aktiven Aminobiphenylen mit Hilfe des CD	16
3.4.1. Zur Synthese der freien und überbrückten 2,2'-Diamino-biphenyle	17

	Seite
3.4.2. Die CD - Spektren der 2,2'-Diamino-biphenyle	19
3.4.2.1. Die langwellige Aminobande bei ca. 300 mμ	19
3.4.2.2. Die CD - Bande jenseits von 210 mμ	21
3.4.2.3. Die Bande bei ca. 250 mμ	24
3.4.2.4. Das CD - Spektrum von (R)-2,2'-Diamino-1,1'-binaphthyl	27
4. Die CD - Spektren von 2,2'-Dinitro-biphenylen	41
5. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration von (+)-3,3'-Diamino-bimesityl	46
6. Chiralität als Folge des Unterschieds zwischen Deuterium und Wasserstoff	57
6.1. (S)-3,3'-Dideutero-bimesityl	62
7. Zum Mechanismus der Entazotierung von Diazonium-fluorboraten mit Hilfe von Natriumborant	63
8. Zusammenfassung	68
9. Experimenteller Teil	70
10. Literaturverzeichnis	82

1. Zur Geschichte der optisch aktiven Biphenyle

1.1. Die Kauflersche Theorie

Im Jahre 1907 schlug F. Kaufler ¹ für das Biphenyl eine geknickte Formel vor. Der Grund für seinen Vorschlag war die



leicht verlaufende Umlagerung des Hydrazobenzols in Benzidin. Diese Umlagerung, die seiner Meinung nach über eine Ring-schlußreaktion verlaufen mußte, stand im Widerspruch zur gestreckten Biphenylformel. Obwohl die Kauflersche Theorie schon nach kurzer Zeit widerlegt worden war, diente sie als Anstoß für die Entdeckung der optisch aktiven Biphenylderivate. Substituiert man das Kauflersche geknickte Biphenyl an geeigneten Stellen, so läßt sich Spiegelbildisomerie für bestimmte Verbindungen voraussagen. C.H. Christie und J. Kenner ² gelang es, 6,6'-Dichlor-diphenylsäure-(6,6') in Antipoden zu zerlegen. Nach anfänglicher falscher Deutung erklärten sie die Spaltbarkeit in Antipoden dieser Verbindungen als Folge der aufgehobenen freien Drehung um die Biphenylachse in der gestreckten Form. Die Hinderung der Drehung wird durch die Substituenten in den 2,2'- und 6,6'-Stellungen verursacht, die eine Einebenung der beiden Phenylringe nicht erlauben. Bei geeigneter Substitution sind die Molekeln chiral.

1.2. Die absolute Konfiguration von optisch aktiven Biphenylderivaten

1.2.1. Die Zuordnung von W. Kuhn ³

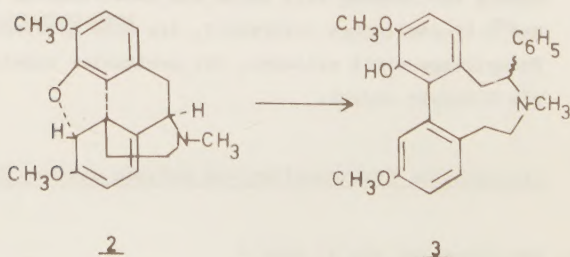
Auf Grund eines rechnerischen Annäherungsverfahrens ordnete W. Kuhn der (+)-2,2'-Dinitro-diphenylsäure-(6,6') und dem (+)-2,2'-Diamino-6,6'-dimethyl-biphenyl die S - Konfiguration zu.

1.2.2. Die Zuordnung von K. Mislow⁴

Ausgehend von (RS)-8⁺ synthetisierte K. Mislow (RS)-12. Führt man eine Meerwein - Fonndorf Reduktion mit Hilfe des optisch aktiven (S)-Pinakolinalkohols vom (RS)-keton-12 durch, so läßt sich am Modell erkennen, daß der zum (S)-Alkohol-15 führende Übergangszustand energetisch ungünstiger liegt, als der Übergangszustand, der zum (R)-Alkohol-15 führt. Unterbricht man die Reduktion vor ihrem Abschluß, dann sollte man im Reaktionsgemisch mehr (R)-Alkohol-15 als (S)-15 finden, d.h. der isolierte Alkohol-15 sollte optisch aktiv sein. Tatsächlich findet man eine negative Drehung für den isolierten Alkohol-15. Damit kann man (-)-15 die R-Konfiguration zuordnen. Da man den optisch reinen (R)-15, ausgehend von (+)-8 synthetisieren kann, kommt (+)-8 die R-Konfiguration zu. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zur Kuhnschen Berechnung.

1.2.3. Die Zuordnung von J. A. Berson⁵⁰

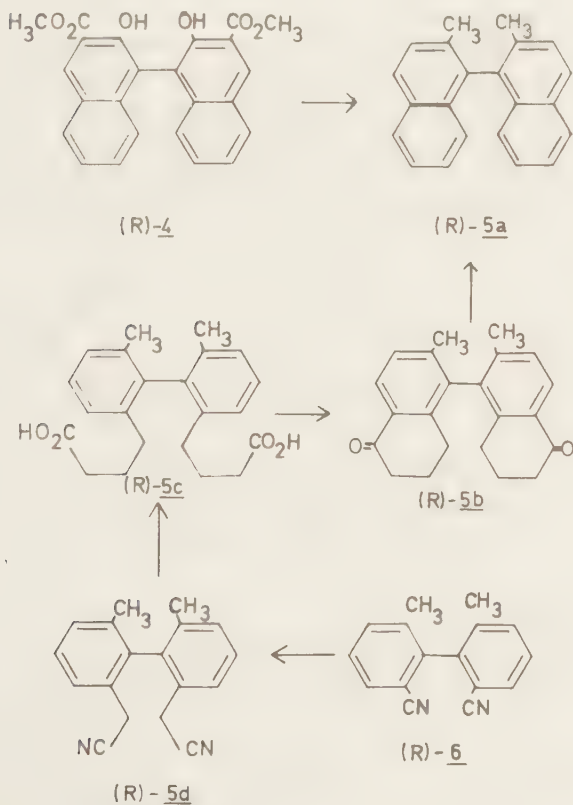
Durch den Abbau des Alkaloids (-)-Thebain-(2), eine Verbindung, deren Chiralität durch asymmetrische Kohlenstoffatome mit bekannter absoluter Konfiguration hervorgerufen wird, konnte J.A. Berson optisch aktive Biphenylderivate-3 isolieren, die auf Grund von Modellbetrachtungen die S-Konfiguration besitzen müssen.



+) Die genannten Verbindungen sind auf einer Klappseite am Ende der Arbeit abgebildet.

1.2.4. Die Zuordnung von Shun - ichi - Yamada ⁵

Die endgültige Entscheidung kann nur mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse fallen. Shun - ichi - Yamada konnte auf Grund einer Röntgenstrukturanalyse dem (+)-4 die R-Konfiguration zuordnen. Die absolute Konfiguration von (-)-5a kann man mit der absoluten Konfiguration von (R)-4 chemisch korrelieren. Andererseits kann man (R)-5a, ausgehend von (-)-6 synthetisieren. Der Weg der Korrelierung ist im folgenden Schema dargelegt. Damit kommt

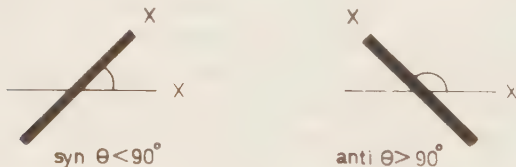


(-)-6 die R-Konfiguration zu. Geht man von (+)-8 aus, so läßt sich (R)-6 synthetisieren, wodurch (+)-6 die R-Konfiguration zukommt. Die Mislowischen Ergebnisse sind hiermit bestätigt.

2. Die Konformation von Biphenyl und seinen Derivaten

2.1. Allgemeine Bemerkungen

Im energetisch günstigsten Zustand sollte Biphenyl auf Grund der sterischen Wechselwirkung der ortho - ständigen wasserstoffatome nicht eben sein. Andererseits verliert das Biphenyl durch Vergrößerung des dihedralen winkels zwischen den beiden Phenylringen an konjugationsenergie. Es ist deshalb anzunehmen, das der dihedrale Winkel θ im zeitlichen Mittel einen wert zwischen 90° und 0° einnimmt. bei 2,2'-disubstituierten Biphenylen sind zwei Konformationen denkbar. Die syn-Konformation mit $\theta < 90^\circ$ und die anti-Konformation mit $\theta > 90^\circ$.



Um die Frage nach der Konformation von biphenyl und biphenyl-derivaten zu klären, wurden viele Methoden herangezogen. Die folgenden abschnitte liefern eine kurze b-ersicht.

2.1.1. Dipolmomentmessungen ^b

Die Vermessung von Dipolmomenten von 2,2'-Dihalo- , 2,2'-Diamino- und 2,2'-Dinitro-biphenyl ergab für diese Verbindungen einen dihedralen Winkel $\theta < 90^\circ$. Bei diesen Verbindungen scheint die syn-Konformation zu überwiegen. Die Schlussfolgerung aus dem Dipolmoment kann jedoch mit einem Fehler behaftet sein, denn der o-ständige Substituent kann einen etwas deformierten Bindungswinkel zum Benzolring aufweisen.

2.1.2. kerr - konstanten Messungen ⁷

2,2'-Dinitrobiphenyl-derivate liefern Kerr - Konstanten, die auf einen dihedralen Winkel von $\theta \ll 90^\circ$ schließen lassen.

2.1.3. Elektronenbeugungsmessungen ⁸

Für Biphenyl wurde im Gaszustand ein dihedraler Winkel von $45^\circ \pm 10^\circ$ ermittelt. Im gelösten Zustand soll der Winkel nur $25^\circ - 30^\circ$ betragen. Im Kristall ist das Biphenyl jedoch vollkommen eben. 2,2'-Dihalo-biphenyle zeigen einen dihedralen Winkel von $\theta = 60^\circ - 79^\circ$.

2.1.4. NMR - Messungen ⁹

Durch NMR - Messungen wurde ein dihedraler Winkel $\theta = 50^\circ - 70^\circ$ für 2-Halo-biphenyle ermittelt.

2.1.5. Messungen der UV - Spektren ¹⁰

Die Konjugationsenergie des Biphenyls sollte bei einem dihedralen Winkel (θ) $\theta = 0^\circ$ am größten sein. Bei $\theta = 90^\circ$ sollte dagegen die Konjugationsenergie gegen ein Minimum streben. Diesen Sachverhalt kann man in den UV - Spektren von 2,2'-Dimethyl-, 2,2'-Diäthyl-, 2,2'-Diisopropyl- und 2,2'-Di-*t*-butyl-biphenyl beobachten. Die Konjugationsbande bei ca 250 m μ erleidet durch Vergrößerung der Reste in den 2,2'-Stellungen neben einer hypsochromen Verschiebung eine Abnahme der Intensität, die mit der Vergrößerung des θ gedeutet wird. Bei $\theta = 90^\circ$ sollten die beiden isolierten Ringhälften den Charakter der UV-Spektren prägen. Die Abnahme der Resonanzenergie bei einer Vergrößerung des θ sollte in erster Näherung $\cos^2 \theta$ proportional sein. Diese Beziehung steht in Einklang mit der Vorstellung, daß bei $\theta \ll 90^\circ$ eine Erweiterung von θ zunächst die Resonanzenergie nur wenig ändert, bei großen Winkeln dagegen nimmt die Resonanzenergie bei einer Vergrößerung von θ schnell ab. Nähert sich θ einem Winkel von 90° zu, dann sollte die Resonanzenergie ein Minimum erreichen. In diesem Zusammenhang sind die Messungen der UV - Spektren von einigen Aminobiphenylen in saurer Lösung von Interesse ¹¹. Die UV - Spektren von Biphenyl-derivaten, die in der meta- bzw. para-Stellung eine Aminogruppe besitzen, stimmen in 18n Schwefelsäure

als Lösungsmittel praktisch überein (s. Tab. 1) ¹¹.

Verbindungen, gelöst in 18n H ₂ SO ₄	$\lambda_{\min}$ (m μ)	$\epsilon_{\min}$	$\lambda_{\max}$ (m μ)	$\epsilon_{\max}$
Biphenyl	223	4300	249	17000
3-Aminobiphenyl	223	4250	249	17600
4-Aminobiphenyl	223	4300	250	18100
3,5-Diaminobiphenyl	228	4400	255	17700
3,3-Diaminobiphenyl	222	4400	249	18200
4,4-Diaminobiphenyl	221	4400	249	19600

Tabelle 1

Bemerkenswert ist die Identität der UV - Spektren dieser Aminobiphenyle mit dem UV - Spektrum des Biphenyls. Die Absorptionsbande des Biphenyls bei ca. 250 m μ (K-Bande) wird der Wechselwirkung der π -Elektronen der Phenylringe zugeschrieben. Es scheint so zu sein, daß die Ammoniumgruppen in den 3-, 4- und 5- Stellungen keinerlei Wirkung auf die K - Bande ausüben. Die elektronische Struktur der Ammoniumgruppe entspricht der des Neons. Es wäre falsch, die Ammoniumgruppe als Punktladung zu betrachten. Man könnte sogar erwarten, daß bei sehr kleinen Abständen die Ammoniumgruppe Elektronen abstößt, wodurch die Identität der erwähnten Spektren eventuell erklärt werden könnte. Bei ortho-substituierten Aminobiphenylen sollte die Ammoniumgruppe auf Grund ihrer sterischen Wirkung einen großen Einfluß auf die K - Bande besitzen. Die Tabelle 2 und die Abbildung 1 liefern eine Übersicht.

Aus der Abbildung 1 sieht man folgendes:

- Bei 2-Aminobiphenyl erleidet die K - Bande eine hypsochrome Verschiebung und eine Abnahme der Intensität gegenüber Biphenyl, was offensichtlich durch die Vergrößerung von θ bewirkt wird.
- 2,2'-Diaminobiphenyl zeigt eine weitere Abnahme der Intensität und eine hypsochrome Verschiebung der K - Bande gegenüber 2-Aminobiphenyl. Die Spektren beider Verbindungen sind recht verschieden.

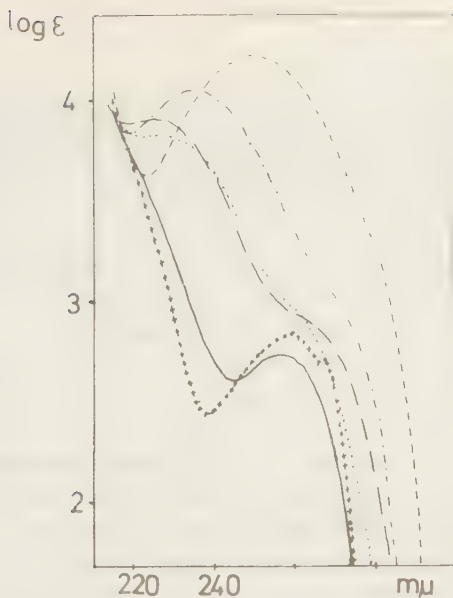


Abbildung 1 11

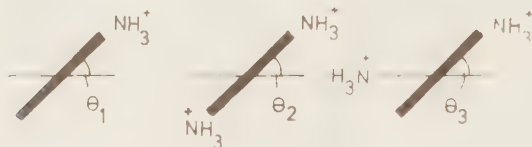
UV - Spektren in 18n Schwefelsäure:

- Biphenyl
- · - · - 2-Aminobiphenyl
- 2,2'-Diaminobiphenyl
- 2,6-Diaminobiphenyl
- 2,2',6-Triaminobiphenyl
- + + + + 2,2',6,6'-Tetraaminobiphenyl

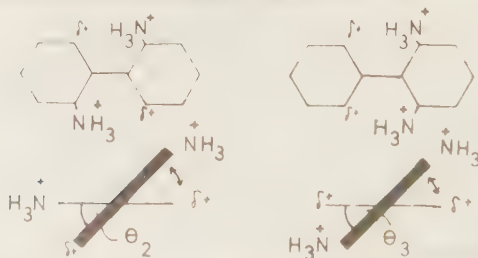
Verbindungen, gelöst in 18n H ₂ SO ₄	λ _{max} (mμ)		ε _{max}
	K-Bande	B-Bande	
Biphenyl	249	-	17000
2-Aminobiphenyl	235	-	11400
2,2'-Diaminobiphenyl	225	-	8200
2,6-Diaminobiphenyl	227	-	6800
2,2',6-Triaminobiphenyl	-	256	5500
		259	7000
2,2',6,6'-Tetraaminobiphenyl	-	267	5200

Tabelle 2

Dagegen ist das UV - Spektrum von 2,6-Diaminobiphenyl dem Spektrum von 2,2'-Diaminobiphenyl recht ähnlich. Diese Differenz lässt sich schwer erklären, wenn man die ähnlichen Projektions-



formeln der drei Verbindungen betrachtet. Die syn-Konformation für 2,6'-Diaminobiphenyl sollte auf Grund der elektrostatischen Abstoßung der beiden Ammoniumgruppen nicht vorliegen. Für diese Verbindungen sollten $\theta_1 \approx \theta_2 \approx \theta_3$ und damit auch die UV - Spektren gut übereinstimmen. Eine mögliche Erklärung wäre die Wirkung des induktiven Effekts der Ammoniumgruppe. Solche Gruppen bewirken einen Elektronenentzug von der meta- und para- Stellung. Bei 2,2'-Diaminobiphenyl würde es eine Positivierung der 6,6'-Kohlenstoffatome bedeuten, bei 2,6 -Diaminobiphenyl eine Positivierung der 2',6'-Kohlenstoffatome.



Folglich kommt es zu einer Vergrößerung des dihedralen Winkels θ gegenüber dem entsprechenden Winkel des 2-Aminobiphenyls und damit zum Unterschied in den UV - Spektren.

c; Das Spektrum von 2,2',6-Triaminobiphenyl in 18n Schwefelsäure zeigt keine isolierte K - Bande mehr, man kann sie nur als Schulter bei 225 mμ schwach erkennen; stattdessen erscheint ein neues Maximum mit einer geringen Intensität bei 256 mμ, das man der

Absorption des Benzols (B - Bande) zuschreibt. Der $\Delta\omega$ scheint bei dieser Verbindung nur wenig von 90° abzuweichen.

d) Für 2,2', 6,6'- Tetraaminobiphenyl beobachtet man in 18n Schwefelsäure überhaupt keine K - Bande mehr. Der $\Delta\omega$ ist ca. 90° . Das Spektrum von 2 x 1,3-Phenylendiamin entspricht etwa dem gemessenen Spektrum von 2,2',6,6'-Tetraaminobiphenyl. 2,2',6,6'-Tetrasubstituierte-biphenyle sollten einen $\Delta\omega$ nahe bei 90° haben. Die Entscheidung, welche Konformation bei diesen Verbindungen vorliegt, kann man mit Hilfe der UV - Spektroskopie nicht immer fällen, da die K - Bande bei solchen Winkeln praktisch verschwunden ist. Dagegen lassen sich bei kleinen Winkeln deutliche Änderungen der K - Bande bei Variation des $\Delta\omega$ beobachten. Das Verschwinden der K - Bande bedeutet aber nicht, daß die Wechselwirkung der beiden Ringhälften gleich null geworden ist. Es gibt gute theoretische und experimentelle Gründe für die Annahme, daß sogar bei einem $\Delta\omega$ von $\theta = 90^\circ$ es noch zu einer Dipolwechselwirkung zwischen den π -Elektronen der beiden Phenylringe kommen kann.

IR - Messungen 12

Bei Biphenylderivaten, die in den 2,2'-Stellungen Substituenten besitzen, welche in der Lage sind, intramolekulare Wasserstoffbrücken zu bilden, sollte die Existenz solcher Brücken im IR-Gebiet deutlich erkennbar sein. Zeigt eine entsprechende Verbindung eine intramolekulare Wasserstoffbrücke an, dann muß zwangsläufig die syn-Konformation vorliegen. Findet man keine Wasserstoffbrücken, dann bedeutet es noch nicht, daß die anti-Konformation vorliegen muß. Tatsächlich konnte man für 2,2'-Dihydroxybiphenyl zeigen, daß ein Bruchteil der Molekel Wasserstoffbrücken bildet. Der größte Teil der Molekeln bildet dagegen eine Wasserstoffbrücke von den Hydroxygruppen zu den benachbarten π -Elektronen. Bei 2-Hydroxy-2'-aminobiphenyl konnte man auf Grund des IR-Spektrums erkennen, daß etwa die Hälfte aller Moleküle eine $\text{OH} \cdots \text{N}$ - Brücke bildet und damit die syn-Konformation einnimmt. Beim 2,2'-Diaminobiphenyl, 2-Methoxy-2'-aminobiphenyl und selbst beim überbrückten 4',1'-Diamino-1,2,3,4-dibenzo-cyclohepta-1,3-dien-6-ol-(18) konnte man keine intramolekulare Wasserstoff-

brücke finden.

2.1.7. Messung der optischen Drehung bei 589 mμ

Für die spezifische Drehung einer Verbindung bei 589 mμ liefert die elektromagnetische Theorie der optischen Drehung folgende Beziehung ⁴⁸ :

$$[\alpha]_D = \text{const.} \frac{n^2 + 2}{3 M} g$$

n = Brechungsindex

M = Molekulargewicht

Die Größe g läßt sich auf Grund der Kirkwoodschen Polarisierbarkeitstheorie in erster Näherung berechnen. Für Verbindungen vom Typ des 2,2'-Dichlor-6,6'-dimethyl-biphenyls mit R-Konfiguration gilt:

$$g = -k \sin 2 \theta$$

für S-konfigurierte Biphenyle gilt:

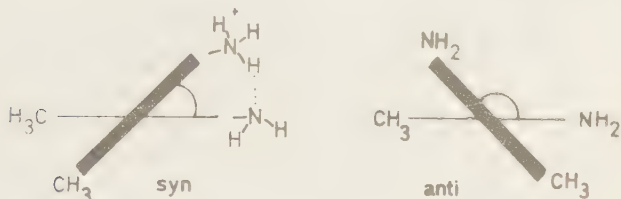
$$g = +k \sin 2 \theta$$

$$\theta = \text{dihedraler Winkel} .$$

Wie man sieht, sollte die spezifische Drehung bei 589 mμ dem ($\sin 2 \theta$) proportional sein. R-konfigurierte Biphenyle in der syn-Konformation sollten eine negative Drehung aufweisen. Bei $\theta = 90^\circ$ sollte die Drehung gleich null sein. Oberhalb von 90° wird die Drehung positiv.

Für (R)-2,2'-Dichlor-6,6'-dimethyl-biphenyl konnte man g berechnen. Da die spezifische Drehung in Äthanol $[\alpha]_D = +33^\circ$ betrug konnte man für diese Verbindung einen $\cos \theta = 92^\circ$ errechnen. Da man für (R)-2,2'-diamino-6,6'-dimethyl-biphenyl - (22)

ein ähnlicher Verlauf der Funktion $[\alpha]_D = f(\theta)$ zu erwarten war und die R-konfigurierte Verbindung in Methanol eine positive Drehung zeigte, wurde ebenfalls auf eine anti-Konformation geschlossen. Dipolmomentmessungen sprachen dagegen eine syn-Konformation an. (R)-22 zeigt in wässrigen sauren Medien eine negative Drehung. Dies wurde mit einem Wechsel der Konformation gedeutet. Da man in wässrigen sauren Medien die Dikationform der Verbindung nicht nachweisen konnte, bei der Aufnahme eines Äquivalents Säure aber bereits eine Drehungsumkehr eintrat, deutete man die Ergebnisse wie folgt: In der neutralen Form liegt die Verbindung in der anti-Konformation; in wässrigen sauren Medien liegt die Dikationform vor, welche die syn-Konformation einnimmt.

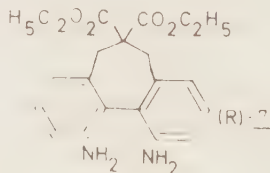


Die syn-Konformation könnte durch eine intramolekulare wasserstoffbrücke stabilisiert sein. Versuche, die Dikationform der Verbindung herzustellen, gelangen erst in stark sauren Lösungsmitteln durch Zugabe von 2 Äquivalenten Perchlorsäure. Das Dikation sollte durch die Abstoßung der beiden Ammoniumgruppen die anti-Konformation einnehmen, die auf Grund der Theorie eine positive Drehung zeigen sollte. Dies konnte man in den Lösungsmitteln Eisessig / Chloroform und Eisessig / Tetrachlorathan beobachten. In Eisessig und Eisessig / Chlorbenzol konnte man diesen Wechsel der Drehung nicht erkennen ¹².

Der Mislow'schen Theorie, die oben dargelegt wurde, und den Versuchsergebnissen, die diese Theorie stützen sollten, muß man große Vorbehalte entgegenbringen.

1) Es ist nicht einzusehen, wieso die Drehung bei 589 mμ eine Beziehung zur Konformation der Biphenyle haben soll. Die Drehung bei 589 mμ kommt durch die Addition von mehreren Cotton-Effekten (CE)

zustande. Es ist nicht gesagt, daß gerade der für die Konformation verantwortliche CE die Drehung bei 589 mμ prägt. Die Theorie würde nur dann mehr Inhalt gewinnen, wenn man zunächst den für die Konformation verantwortlichen CE identifizieren würde und das Vorzeichen der Drehung bei dieser Wellenlänge als Maß für die Konformation betrachten würde. Völlends unsicher scheint mir die Deutung der Ergebnisse bei 2,2'-Diamino-6,6'-dimethylbiphenyl-(22). Die freie Aminogruppe stellt einen Chromophor dar, der einen CE verursacht. Durch die Protonierung wird dieser CE unterdrückt, gleichzeitig ändern sich die Intensitäten der anderen CE durch die Änderung des pH - Wertes der Lösung. Dadurch kann $[\alpha]_D$ einen anderen Drehwert erhalten, ohne daß die Konformation der Verbindung sich geändert hat. In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert zu erwähnen, daß das überbrückte (R)-Diamin-7 in Dioxan ⁵¹ eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D = -22^\circ$ besitzt, in 0,1n Salzsäure dagegen eine Drehung von $[\alpha]_D = +80^\circ$. Obwohl ein konformativer Wechsel bei dieser Verbindung durch die Brücke ausgeschlossen ist, kommt es zu einem Vorzeichenwechsel der Drehung, was auf Grund der obigen Ausführung nicht weiter verwundert. Auch (S)-18 zeigt trotz konformativer Starrheit in Dioxan eine Drehung von $[\alpha]_D = +23^\circ$ und in 2n Salzsäure eine Drehung von $[\alpha]_D = -190^\circ$.



$$[\alpha]_D = -22^\circ (\text{Dioxan})$$

$$[\alpha]_D = +80^\circ (0,1n \text{ HCl})$$

3. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration und Konformation mit Hilfe von Rotationsdispersion (ORD) und Circular dichroismus (CD)

3.1. Zur Theorie von ORD und CD

ORD und CD beruhen auf zwei physikalischen Effekten, die Hand in Hand gehen.

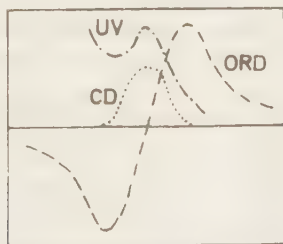
1) Die verschiedene Geschwindigkeit, mit der rechts- und links-circular polarisiertes Licht ein chirales Medium durchlaufen.

2) Die verschiedene Absorption von links- und rechts- circular polarisiertem Licht durch ein chirales Medium.

Diese Effekte bewirken, daß beim Bestrahlen eines chiralen Mediums mit linear polarisiertem Licht das austretende Licht elliptisch polarisiert ist. Die ORD beschreibt die Abhängigkeit der Drehung der Schwingungsebene des Lichts von der Wellenlänge λ .

Der CD beschreibt dagegen die Abhängigkeit der Differenz der Extinktionskoeffizienten für links- und rechts- circular polarisiertes Licht $\Delta \epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R$ von der Wellenlänge λ .

Das gleichzeitige Auftreten von CD und ORD im Gebiet optisch aktiver Absorptionsbanden nennt man Cotton - Effekte (CE). Im Gebiet maximaler Absorption zeigen chirale Verbindungen ein ungewöhnliches Verhalten. Nahe dem Absorptionsmaximum zeigen die CD-Kurven ein Maximum bzw. ein Minimum und die ORD - Kurven einen Wendepunkt.

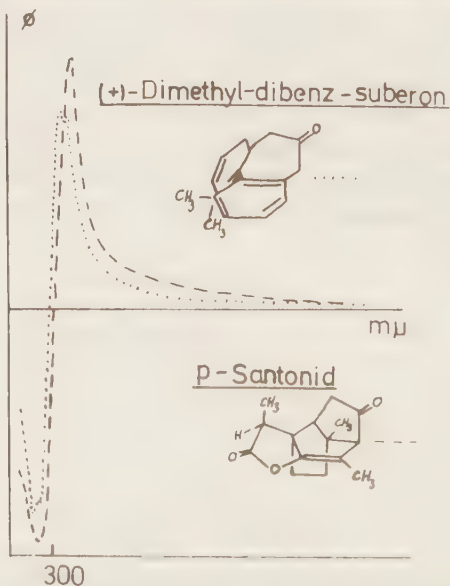


Ein wichtiger Unterschied ist die kleine Halbwertsbreite der CD - Banden gegenüber der großen Halbwertsbreite der ORD - Banden. Besitzt ein Molekel mehrere optisch aktive Chromophore, so kann die ORD - Kurve sehr komplex sein, manchmal sogar falsche Hin-

weise liefern, da die "Schwänze" eines starken ORD - GE andere schwächere GE unterdrücken und sogar umkehren können. Diese Nachteile zeigen die CD - kurven nur zu einem viel geringeren Teil, da der Abstand der Absorptionsmaxima meistens viel größer ist als die Halbwertsbreite des CD - GE.

3.2. Bestimmung der absoluten Konfiguration mit Hilfe von ORD und CD

Das Vorzeichen eines GE hängt von der absoluten Konfiguration der Verbindung ab; da eine chemische Korrelierung der Konfiguration recht mühevoll und nicht immer möglich ist, versuchte man mit Hilfe von CD und ORD eine Korrelierung von Konfigurationen zu erreichen. Voraussetzung für die richtige Handhabung dieser Methode ist der Vergleich von GE, die durch gleiche Elektronenübergänge verursacht werden. Ein Beispiel sind die sehr gut übereinstimmenden ORD - Spektren von (+)-Dimethyl-dibenz-suberon und p-Santonid.



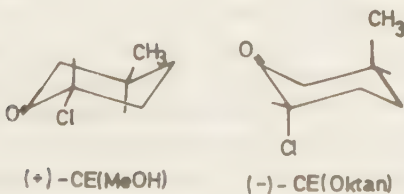
Im Gebiet um 300 mμ zeigen die UV - Spektren die entsprechenden $n \rightarrow \pi^*$ Übergänge, die sich in den ORD - Spektren widerspiegeln. Es ist interessant, daß, obwohl die Dissymmetrie der Molekel

ganz verschiedene Gründe hat, die ORD - Kurven doch so ähnlich sind. Entscheidend ist die ähnliche chirale Umgebung des Carbonylchromophors, welche die ORD - Bande verursacht.

Die absolute Konfiguration von (-)-2,2'-Diamino-4,4'-dimethoxy-bitolyl-(6,6')-(21) ¹³ wurde durch Vergleich der ORD- und CD-Spektren dieser Verbindung mit den Spektren (S)-2,2'-Diamino-6,6'-dimethyl-biphenyl-(22) bestimmt. Die gute Übereinstimmung der ORD- und CD- Spektren der Acetate und Salicylidenderivate dieser Verbindungen ließen es vernünftig erscheinen, dem (-)-2,2'-Diamino-4,4'-dimethoxy-bitolyl-(6,6')-(21) die S-Konfiguration zuzuordnen.

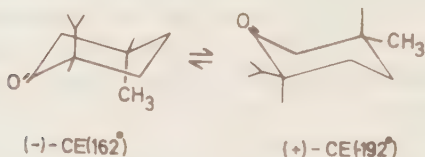
3.3. Bestimmung der Konformation mit Hilfe von ORD und CD

Bestimmte CE sollten von den jeweiligen Konformationen, die ein Molekel einnehmen kann, stark abhängen. Ein Beispiel ist 2-Chlor-5-methyl-cyclohexanon ¹⁴, das in Methanol einen positiven und in Oktan einen negativen CE zeigt. Dieser Effekt wird mit Hilfe der Oktantenregel als Folge eines Konformationswechsels gedeutet. In Methanol liegt die positiv drehende, diaquatoriale Konformation, in Oktan dagegen die negativ drehende, diaxiale Konformation vor. Es ist bemerkenswert, daß die Abstoßung der beiden elektronegativen Substituenten in nicht polaren Medien (Oktan) größer ist, als in polaren Medien (Methanol). Dies wird damit erklärt, daß sich im Lösungsmittel mit geringer Dielektrizitätskonstante die Abstoßung der Carbonyl- und Halogendipole stärker bemerkbar macht.



Ein weiteres Beispiel ¹⁵ ist der negative CE von (-)-Menthon bei

162° (Dekalin als Lösungsmittel), der bei -192° ein positives Vorzeichen erhält (Isopentan, Methylcyclohexan als Lösungsmittel). Diesen Wechsel des Vorzeichens deutet man mit Hilfe der Oktantenregel als Wechsel zwischen der negativ drehenden diaxialen und der positiv drehenden diäquatorialen Konformation.



3.4. Die Bestimmung der Konformation optisch aktiver Aminobiphenyle mit Hilfe des CD

Wie bereits dargelegt wurde, sind die bisherigen Untersuchungen zur Aufklärung der Konformation von Aminobiphenylen mit Hilfe der langwelligen Drehung unbefriedigend. Die erweiterte Theorie von K. Mislow, die einen Vorzeichenwechsel der Drehung bei einem Konformationswechsel voraussagt, ist für die langwellige Drehung nicht einleuchtend. Die Theorie würde erst an Inhalt gewinnen, wenn man im ORD bzw. CD einen Chromophor identifizieren würde, der für die Konformation verantwortlich ist und dessen Abhängigkeit vom Protonierungsgrad der Aminogruppen man untersuchen könnte. Solche Zuordnungen waren bis heute unmöglich, da das kurzwellige Absorptionsgebiet unterhalb von 250 mμ messtechnisch unzugänglich war. Die Konstruktion neuer Circular dichrographen, mit denen man bis 185 mμ CD - Messungen durchführen kann, ermöglichte die Aufnahme der Untersuchungen auf diesem Gebiet. Dabei galt es mehrere Fragen zu beantworten.

- 1) Kommt es überhaupt zu einem Konformationswechsel bei der Protonierung der entsprechenden Aminobiphenyle?
- 2) Wenn ja, welche Konformationen nehmen dann im zeitlichen Mittel die Aminobiphenyle je nach Protonierungsgrad ein?

3) Gilt die Mislowische Theorie für die Konformation der relevanten CE ?

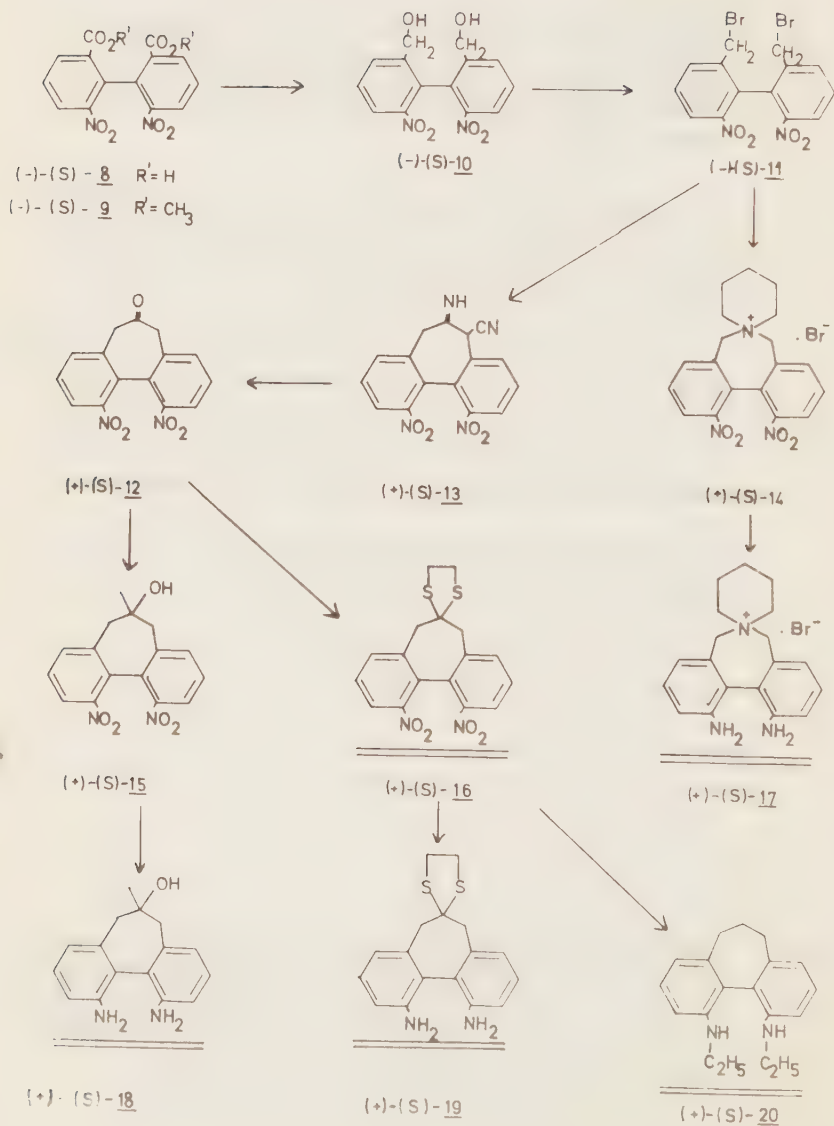
Um diese Frage zu beantworten, wurden mehrere freie und überbrückte optisch aktive 2,2'-Diaminobiphenyle synthetisiert und die Abhängigkeit ihrer CD - Spektren vom pH - Wert der Lösung studiert.

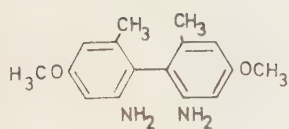
3.4.1. Zur Synthese der freien und überbrückten 2,2'-Diaminobiphenyle

Die Darstellung von einigen Aminobiphenylen gelang von bereits beschriebenen Vorstufen. Das folgende Schema liefert eine Übersicht. Die zweifach unterstrichenen Verbindungen wurden bisher noch nicht beschrieben. Daneben wurden noch die bereits bekannten optisch aktiven 2,2'-Diamino-1,1'-binaphtyl-(27), 2,2'-Diamino-6,6'-dimethyl-biphenyl-(22), 3,3'-Diamino-bimesityl-(26) und 2,2'-Diamino-4,4'-dimethoxy-6,6'-dimethyl-biphenyl-(21) hergestellt. Hinweise zur Synthese finden sich im experimentellen Teil.

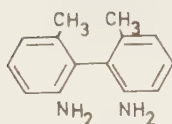
Mit Hilfe der CD - Spektren dieser Verbindungen sollte man die aufgestellten Fragen beantworten können.

Die hier erwähnten Verbindungen sind am Ende der Arbeit auf einer gesonderten Klappseite mit ihrer fortlaufenden Nummer angeführt. Im folgenden Text werden diese Verbindungen nur noch mit den ihnen zugeordneten Nummern bezeichnet.

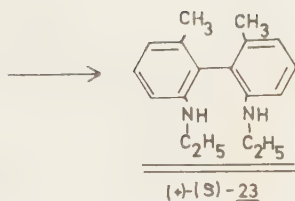




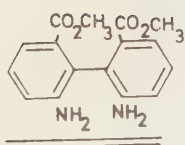
(-)(-S)-21



(-)(-S)-22



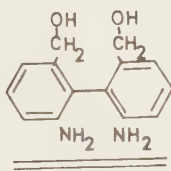
(+)(+S)-23



(-)(-S)-24



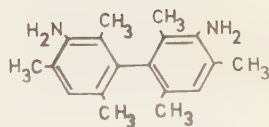
(S)-9



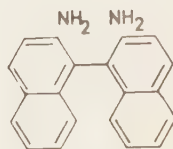
(-)(-S)-25



(S)-10



(+)-26



(-)(-S)-27

3.4.2. Die CD - Spektren der 2,2'-Diaminobiphenyle

3.4.2.1. Die langwellige Aminobande bei ca. 300 m μ

Es wurde schon früher gezeigt ¹⁶, daß die langwellige UV - Absorptionsbande um ca. 290 m μ bei 2-Aminobiphenyl, 2,2'-Diaminobiphenyl und 22 in sauren Medien unterdrückt wird und daß eine neue Bande bei 260 m μ erscheint, die man als Benzolbande deutet. Die CD - Spektren geben diesen Sachverhalt wieder; (S)-22 zeigt einen positiven CE mit einem Maximum bei 294 m μ ($\Delta\epsilon = 2,0$), durch Säurezusatz wird die Bande unterdrückt. In 0,02n Salzsäure verschwindet die Bande völlig.

Bei (S)-23 erscheint die Aminobande bei 307 m μ ($\Delta\epsilon = 3,9$).

Beim Ansäuern erleidet die Bande eine hypsochrome Verschiebung und eine Verringerung der Intensität. In 0,02n Salzsäure ist die Bande noch deutlich vorhanden ($\Delta\epsilon = 1,5$). Die Intensität der Bande entspricht der des primärenamins in neutralen Medien.

Das sekundäre Amin erscheint schwächer basisch als das primäre. Dagegen ist N-Athylanilin stärker basisch (pK = 5,11) als Anilin (pK = 4,58). ²⁴

(S)-21 zeigt einen negativen CE bei 293 m μ ($\Delta\epsilon = -0,7$). In 2n Salzsäure ist die Bande verschwunden. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu der von K. Mislow aufgestellten Regel, die für freie und überbrückte S - konfigurierte 2,2'-Diaminobiphenyle einen positiven CE bei 290 m μ voraussagt, der durch die optisch aktive Aminobande verursacht wird.

(S)-25 zeigt einen positiven CE bei 301 m μ ($\Delta\epsilon = 1,7$). In 2n Salzsäure verschwindet die Bande.

(S)-24 besitzt in der Estergruppe einen Chromophor, der in der Nähe von 290 m μ optisch aktive Übergänge zeigt, diese überdecken den CE des Aminochromophors bei 290 m μ . Aus diesem Grund eignet sich diese Verbindung nicht zum Vergleich mit den anderen Aminen, denen der Esterchromophor fehlt.

(R)-27 zeigt einen positiven CE bei 333 m μ ($\Delta\epsilon = 10,9$). Bei 304 m μ ($\Delta\epsilon = 3,5$) folgt ein positives Minimum⁺, das einen Hin-

⁺ Zur Nomenklatur siehe Optical Circular Dichroism, L. Velluz, M. Legrand und M. Grosjean, Verlag Chemie 1965.

weis auf ein negatives Maximum bei dieser wellenlänge liefert. Es schließt sich ein positiver CE bei 290 mμ ($\Delta E = 14,9$) an. Es ist schwer, die optisch aktive Aminobande zu lokalisieren, da alle drei Banden bei Säurezusatz unterdrückt werden. Ich möchte das positive Minimum bei 303 mμ auf Grund seiner Stellung der optisch aktiven Aminobande zuordnen.

(S)-18 zeigt einen positiven CE bei 317 mμ ($\Delta E = 0,4$), gefolgt von einem negativen Maximum bei 299 mμ ($\Delta E = -2,1$). Es schließt sich ein positives Maximum bei 280 mμ ($\Delta E = 2,7$) an. Das negative Maximum bei 299 mμ wird durch Säurezusatz unterdrückt.

(R)-19 zeigt einen positiven CE bei 301 mμ ($\Delta E = 5,7$), der durch den optisch aktiven Aminochromophor verursacht wird.

(R)-20 zeigt bei 303 mμ ($\Delta E = -0,3$) ein negatives Minimum, das auf ein unterdrücktes positives Maximum deutet. Dieses Maximum würde dem optisch aktiven Aminochromophor entsprechen.

(R)-17 zeigt bei 304 mμ ($\Delta E = 1,2$) einen positiven CE, der durch Säurezusatz unterdrückt wird.

Die folgende Tabelle (Tab.3) liefert eine Übersicht über die Zuordnung der optisch aktiven Aminobanden für S-konfigurierte 2,2'-Diaminobiphenyle in Methanol / Wasser als Lösungsmittel.

Freie Aminobiphenyle		Überbrückte Aminobiphenyle	
(S)- <u>23</u>	307 mμ ($\Delta E = 3,9$)	(S)- <u>18</u>	299 mμ ($\Delta E = -2,1$)
(S)- <u>21</u>	293 mμ ($\Delta E = -0,7$)	(S)- <u>19</u>	301 mμ ($\Delta E = -5,7$)
(S)- <u>25</u>	301 mμ ($\Delta E = 1,7$)	(S)- <u>20</u>	303 mμ (pos. Min. = neg. CE)
(S)- <u>27</u>	303 mμ (neg. Min. = pos. CE)	(S)- <u>17</u>	304 mμ ($\Delta E = -1,2$)
(S)- <u>22</u>	294 mμ ($\Delta E = 2,0$)		

Tabelle 3

Alle S-konfigurierten freien 2,2'-Diaminobiphenyle zeigen bei ca. 300 mμ einen positiven CE, bis auf (S)-21, das einen negativen CE aufweist. Die überbrückten Aminobiphenyle zeigen durch-

weg einen negativen CE bei ca. 300 m μ . Es liegt die Vermutung nahe, daß die freien S-konfigurierten Aminobiphenyle mit positivem CE in nicht sauren Medien vorwiegend in der anti-Konformation vorliegen, da die überbrückten S-konfigurierten Aminobiphenyle mit dem negativen CE zwangsläufig in der syn-Konformation vorliegen müssen. (S)-21 scheint in der syn-Konformation vorhanden zu sein. In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß das Vorzeichen des optisch aktiven Nitrochromophors bei 2,2'-Dinitro-biphenylen durch die Überbrückung ebenfalls eine Drehsinnumkehr erleidet, worauf ich später noch eingehen werde. weitere Hinweise, daß die obige Deutung richtig ist, kann man durch Untersuchung der kurzwelligen CE jenseits von 210 m μ erhalten.

3.4.2.2. Die CD - Bande jenseits von 210 m μ

Alle untersuchten S-konfigurierten überbrückten Aminobiphenyle zeigen jenseits von 210 m μ einen positiven CE.

(S)-18 zeigt in MeOH / H₂O bei 199 m μ ($\Delta\epsilon = 40,8$) einen starken positiven CE. In 0,002n Salzsäure zeigt die Bande eine deutliche Verstärkung der Intensität. In stärker aciden Medien erleidet die Bande eine hypsochrome Verschiebung. Die genaue Wellenlänge, bei der die Bande liegt, kann man nicht mehr ermitteln, da Methanol / Wasser jenseits von ca. 200 m μ undurchlässig wird. Deutlich zu erkennen ist aber, daß die Intensität der Bande mit fallendem pH - wert ansteigt.

(R)-17 zeigt in Methanol / Wasser bei 198 m μ ($\Delta\epsilon = -25,5$) einen stark negativen CE. Durch Erhöhung der Acidität des Lösungsmittels vergrößert sich die Intensität der Bande.

(R)-19 zeigt ebenfalls einen stark negativen CE jenseits von 210 m μ . Die Intensität der Bande wächst in aciden Medien.

(R)-20 zeigt in Methanol / Wasser bei 205 m μ ($\Delta\epsilon = -6,8$) eine Schulter. In stärker aciden Lösungsmitteln steigt die Intensität der Bande, die nun klar als starker negativer CE zu erkennen ist.

Sucht man die entsprechenden Banden bei den freien Aminobiphenylen, so fällt auf, daß sie fast durchweg das umgekehrte Vorzeichen für diese Banden besitzen wie die überbrückten Aminobiphenyle und daß die Banden in aciden Medien ihr Vorzeichen wechseln.

(S)-20 zeigt im Gegensatz zur überbrückten Verbindung einen stark negativen CE bei 200 mμ ($\Delta E = -10,4$). In 0,0002n Salzsäure verringert sich die Intensität der Bande auf $\Delta E = -4,0$. In 0,02n Salzsäure erleidet die Bande einen Vorzeichenwechsel. Die Bande erscheint nun bei 204 mμ ($\Delta E = +5,1$) als positiver CE. In 2n Salzsäure kehrt sich das Vorzeichen der Bande nochmals um. Nun erscheint sie als negativer CE bei 201 mμ ($\Delta E = -9,7$).

(S)-22 zeigt in Methanol / Wasser einen stark negativen CE bei 203 mμ ($\Delta E = -10,1$). In 0,0002n Salzsäure verringert sich die Intensität der Bande. In 0,02n Salzsäure kehrt sich das Vorzeichen der Bande um. In 2n Salzsäure bleibt die Bande positiv.

(S)-25 zeigt in neutralem Methanol / Wasser einen stark negativen CE bei 206 mμ ($\Delta E = -20,5$). In 0,0002n Salzsäure bleibt die Bande negativ, ihre Intensität verringert sich aber 206 mμ ($\Delta E = -14,1$). In 0,02n und 2n Salzsäure kehrt sich das Vorzeichen der Bande um.

(S)-24 zeigt bei 214 mμ ($\Delta E = -10,1$) einen negativen CE. In 2n Salzsäure kehrt sich das Vorzeichen der Bande um ($\Delta E = +11,5$). Bei diesen niedrigen Wellenlängen sollte die Estergruppe keine anderen Chromophoren überdecken können, deshalb kann man diese Verbindung hier zum Vergleich zuziehen.

(S)-21 zeigt bei 205 mμ ($\Delta E = +14,7$) einen stark positiven CE, der in stark aciden Medien sein Vorzeichen wechselt. In 2n Salzsäure zeigt die Verbindung einen negativen CE.

Die folgende Tabelle liefert eine Übersicht über die CE jenseits von 210 mμ bei S-konfigurierten Biphenylen in Abhängigkeit von der Acidität der Lösungsmittel (Tab. 4).

Aus der Tabelle kann man ersehen, daß die überbrückten Aminobiphenyle unabhängig von der Acidität der Lösung einen positiven CE jenseits von 210 mμ besitzen. Die Intensität der Banden nimmt mit steigender Acidität zu. Dies kann man folgendermaßen deuten: Der CE jenseits von 210 mμ ist für die Konformation der Verbindungen charakteristisch. Da bei den überbrückten Verbindungen die syn-Konformation vorliegen muß und durch Protonierung der Aminogruppen auch nicht verändert werden kann, muß man annehmen, daß für S-konfigurierte 2,2'-Diaminobiphenyle mit einer syn-Konfor-

mation ein stark positiver CE jenseits von 210 mμ kennzeichnend ist.

freie Aminobiphenyle	in MeOH/H ₂ O	in 0,0002n HCl	in 0,02n HCl	in 2n HCl
(S)- <u>22</u>	203mμ(-)	(-)	(+)	(+)
(S)- <u>23</u>	206mμ(-)	(-)	(+)	(+)
(S)- <u>24</u>	214mμ(-)	(-)	(-)	(+)
(S)- <u>23</u>	200mμ(-)	(-)	(+)	(-)
(S)- <u>21</u>	205mμ(+)	(+)	(-)	(-)
überbrückte Aminobiphenyle				
(S)- <u>18</u>	199mμ(+)	(+)	(+)	(+)
(S)- <u>17</u>	198mμ(+)	(+)	(+)	(+)
(S)- <u>19</u>	210mμ(+)	(+)	(+)	(+)
(S)- <u>20</u>	205mμ(+)	(+)	(+)	(+)

Tabelle 4

Demnach liegen die Verbindungen 22, 23, 24, 25 in Methanol / wasser vorwiegend in der anti-Konformation vor. Verbindung 21 muß in der syn-Konformation vorliegen. Diese Resultate stehen in völliger Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Analyse des optisch aktiven Aminochromophors bei ca. 300 mμ. Die Verbindungen 22, 24, 25 zeigen ein Vorzeichenwechsel des CE in 2n Salzsäure gegenüber dem Vorzeichen in Methanol / wasser. Die S-konfigurierten Verbindungen zeigen nun einen positiven CE, wie ihn die überbrückten Verbindungen aufwiesen. Dies muß man als Folge des Konformationswechsels von anti- zu syn-Konformation deuten. Weiter kann man sagen, daß in 2n Salzsäure die Verbindungen 22, 24, 25 vorwiegend monoprotoniert vorliegen, da die diprotonierten Formen auf Grund der Wechselwirkungen der Ammoniumgruppen in den anti-Konformationen liegen sollten. Die syn-Konformation könnte durch eine starke wasserstoffbrücke stabilisiert sein. Die mono-

protonierte Form sollte bei diesen Verbindungen energetisch günstiger liegen, als die diprotonierte Form, bei der der ΔH sicherlich etwa 90° beträgt. Die Stabilisierung durch die Resonanzenergie sollte in der diprotonierten Form zum größten Teil verloren gehen. Dies ist vielleicht der Grund, weshalb man in wässrigen Systemen die Dikationform nicht nachweisen konnte. Die Verbindung 23 sollte auf Grund der großen sterischen Hinderung der beiden Athylreste keine starke Wasserstoffbrücke in der monoprotinierten Form bilden. Hier sollte die Anlagerung eines zweiten Protons leichter sein. Tatsächlich zeigt die Verbindung eine zweifache Umkehr des CE jenseits von $210 \text{ m}\mu$. In Methanol / Wasser liegt vorwiegend die anti-Konformation, in $0,02 \text{ N}$ Salzsäure liegt vorwiegend die syn-Konformation und in 2 N Salzsäure liegt wieder vorwiegend die anti-Konformation vor. Durch die sterische Hinderung der großen Athylreste wird die Anlagerung eines zweiten Protons ermöglicht, was zu einem Konformationswechsel führt. Als einzige Verbindung scheint 21 in Methanol / Wasser in der syn-Konformation vorzuliegen. In 2 N Salzsäure überwiegt die anti-Konformation. Dieser Sachverhalt ist schwer zu deuten. Vielleicht ist die Einbeziehung der Verbindung (mit den Methoxygruppen in der p - Stellung / in den Vergleich der Banden jenseits von $210 \text{ m}\mu$ unzulässig.

3.4.2.3. Die Bande bei ca. $250 \text{ m}\mu$

Im Gebiet um $250 \text{ m}\mu$ findet man bei allen untersuchten, vergleichbaren, S-konfigurierten 2,2'-Diaminobiphenylen einen stark negativen CE. Die folgende Tabelle (Tab. 5) liefert eine Übersicht über die Abhängigkeit der CE von der Acidität der Lösung. Wie man aus der Tabelle ersieht, verhalten sich die Banden der überbrückten Aminobiphenyle 17, 18, 19, 20 in aciden Medien ähnlich. Das Vorzeichen der Bande und ihre Intensität bleiben in etwa unverändert. Die Bande erleidet eine hypsochrome Verschiebung in 2 N Salzsäure gegenüber Methanol / Wasser. Das Vorzeichen der Bande der freien Aminobiphenyle 21, 22, 23, 25 in Methanol / Wasser ist ebenfalls negativ. In aciden Medien verschwindet die Bande. Das Vorzeichen der Bande ist kennzeichnend für die absolute Konfiguration der untersuchten Aminobiphenyle.

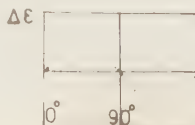
ringe zuschreibt (K - Bande). Diese K - bande ist optisch aktiv und verursacht einen CE bei ca. 250 m μ . Wie bereits mehrfach gezeigt wurde, ¹⁶ verschwindet die K - Bande bei einer Vergrößerung des θ auf $\theta = 90^\circ$. Bei diesem Winkel verliert auch das Biphenylgerüst seine dissymmetrische Verdrehung, die es für alle $\theta \neq 90^\circ$ besitzt. Diese Gründe machen es plausibel, daß bei einem Winkel von $\theta = 90^\circ$ die K - Bande der freien Aminobiphenyle bei ca. 250 m μ im CD - Spektrum verschwindet. Wie man im UV - Spektrum deutlich sehen kann, erleidet die K - Bande eine starke hypochrome Verschiebung bei einer Vergrößerung des θ . ¹¹ Die CD - Bande bei ca. 250 m μ erleidet durch Säurezusatz kein Vorzeichenwechsel und keine hypochrome Verschiebung. Diese Bande paßt nicht zur Mislow - Kirkwoodschen Theorie.

Das gleiche Vorzeichen der CD - Bande für die freien und überbrückten Aminobiphenyle in Methanol / wasser kann man so interpretieren, daß in diesem System vorwiegend die syn-Konformation vorliegt. Diese Deutung steht aber im widerspruch zu der Interpretation der CD - Banden bei 300 m μ (Aminobande) und jenseits von 210 m μ . Es ist schwer, eine Entscheidung zu treffen, welche Deutung richtig ist, solange man die genaue Zuordnung der optischen Übergänge der Verbindungen nicht kennt.

Die CD - Spektren der Aminobiphenyle ermöglichen zwei verschiedene Deutungen, die ich hier nochmals wiederholen möchte.

1) Die bande bei 250 m μ ist für die Konfiguration, nicht aber für die konformation charakteristisch. Die konformation wird durch die Bande jenseits von 210 m μ angezeigt. Danach liegen 22, 23, 24, 25 in der anti-konformation, 21 dagegen in der syn-Konformation in Methanol / wasser als Lösungsmittel vor. Durch Säurezusatz kommt es zu einem Vorzeichenwechsel der bande, was als Konformationswechsel gedeutet wird. In einem Fall kann man sogar einen zweifachen Wechsel des Vorzeichens der bande beobachten. Das Verhalten der Bande paßt qualitativ zur Mislow'schen Theorie, die für S-konfigurierte Aminobiphenyle folgenden Verlauf der Funktion

$$\Delta \epsilon = f (\theta) \text{ voraussagt.}$$

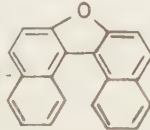
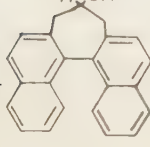


2) Die Bande bei 250 mμ ist für die Konfiguration und Konformation kennzeichnend. 24, 25, 22, 23, 21, liegen vorwiegend in der syn-Konformation vor. Durch Säurezusatz kommt es bei den freien Verbindungen zu einer Winkelaufweitung bis $\theta = 90^\circ$. Bei diesem Winkel verschwindet die Bande, was durch die Aufhebung der Dissymmetrie des Biphenylgerüsts verursacht wird. Das Verhalten der Bande jenseits von 210 mμ bleibt unklar. Ich möchte der ersten Erklärung den Vorzug geben. Eine endgültige Entscheidung könnte vielleicht mit Hilfe einer theoretischen Berechnung aller möglichen optischen Übergänge und ihrer Zuordnung getroffen werden.

3.4.2.4. Das CD - Spektrum von (R)-2,2'-Diamino-1,1'-binaphthyl-(27)

Die Verbindung zeigt bei 333 mμ ($\Delta\epsilon = 10,9$) einen positiven CE. Es folgt ein positives Minimum bei 304 mμ ($\Delta\epsilon = 3,5$), das auf ein unterdrücktes negatives Maximum hinweist (Aminobande). Bei 290 mμ ($\Delta\epsilon = +14,9$) erscheint wiederum ein positiver CE. Alle drei Banden erleiden eine Abnahme der Intensität durch Säurezusatz. Bei 244 mμ ($\Delta\epsilon = -161$) erscheint eine sehr stark negative Bande. In 0,02n Salzsäure ist eine deutliche hypsochrome Verschiebung und eine deutliche Abnahme der Intensität zu verzeichnen 233 mμ ($\Delta\epsilon = -90,0$). In 2n Salzsäure erleidet die Bande eine weitere hypsochrome Verschiebung und eine Vorzeichenumkehr. Die Bande bei 229 mμ ($\Delta\epsilon = +92,2$) erfährt durch Säurezusatz ebenfalls eine hypsochrome Verschiebung und eine Vorzeichenumkehr.

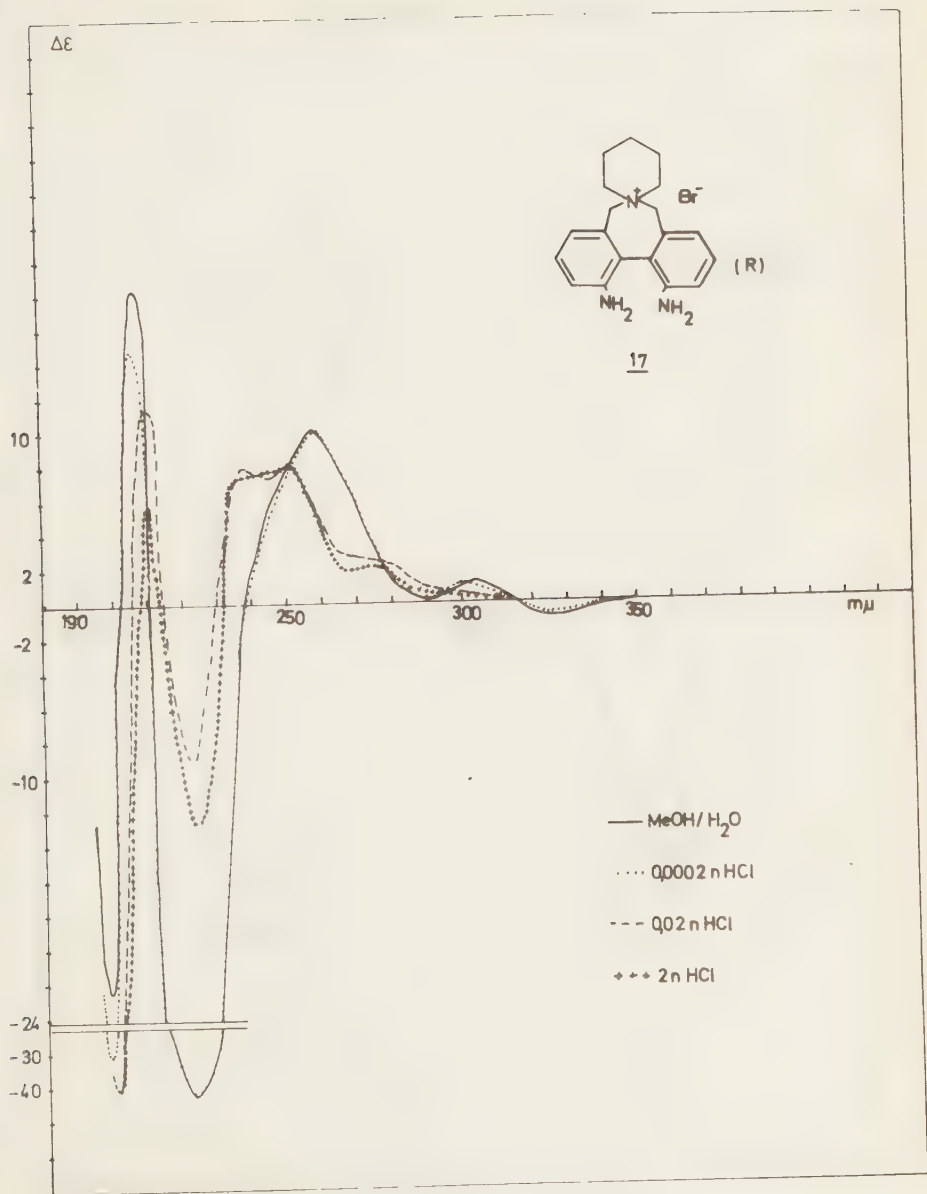
Die negative Bande bei 245 mμ und die positive Bande bei 229 mμ kann man auf Grund ihres Verhaltens als Konjugationsbanden des Binaphthyls betrachten. Die folgende Tabelle (Tab. 6) gibt eine Übersicht über die Vorzeichen der K - Banden bei drei überbrückten Binaphthylen. ¹⁷

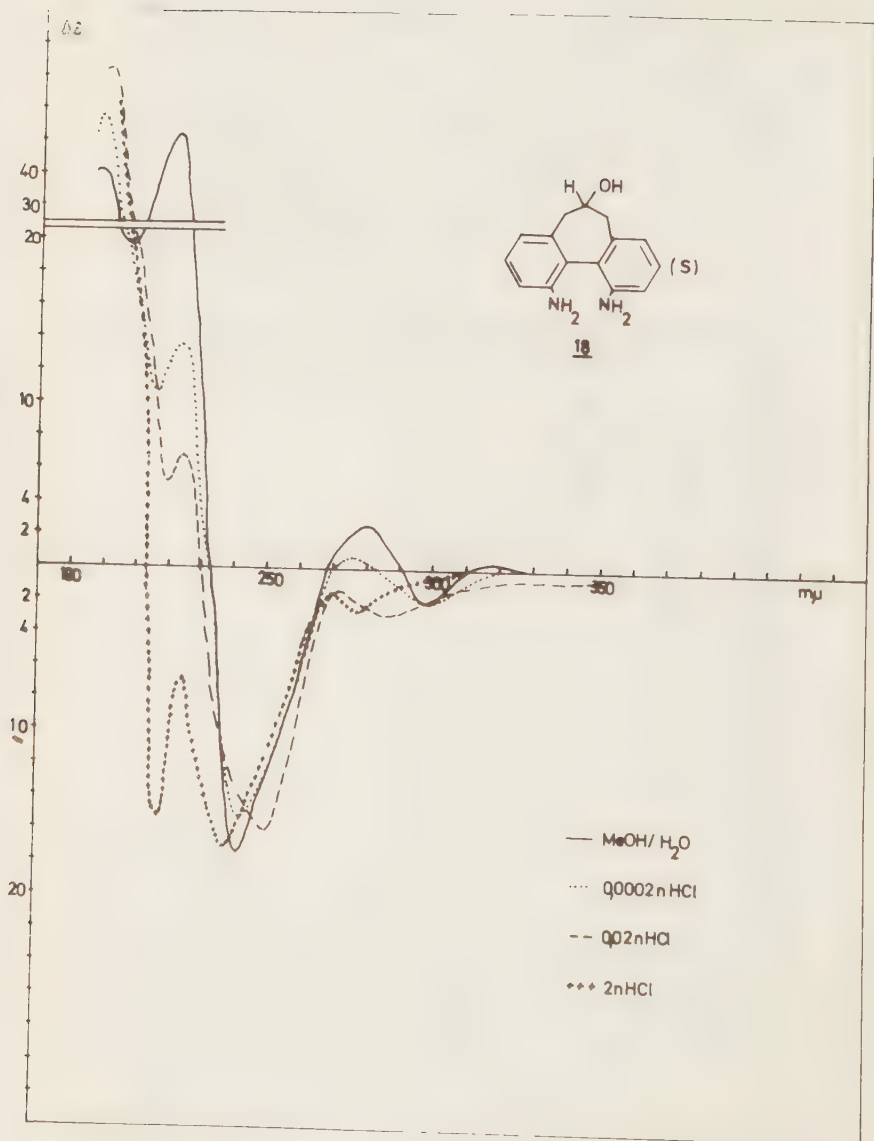
 (R)-	251-254 mμ, $\text{H}_5\text{C}_2\text{O}_2\text{C} \times \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ $(\Delta\epsilon = -60)$ 232 mμ $(\Delta\epsilon = +34)$		265 mμ, $(\Delta\epsilon = 31)$
 (R)-	267 mμ, $(\Delta\epsilon = -39)$		

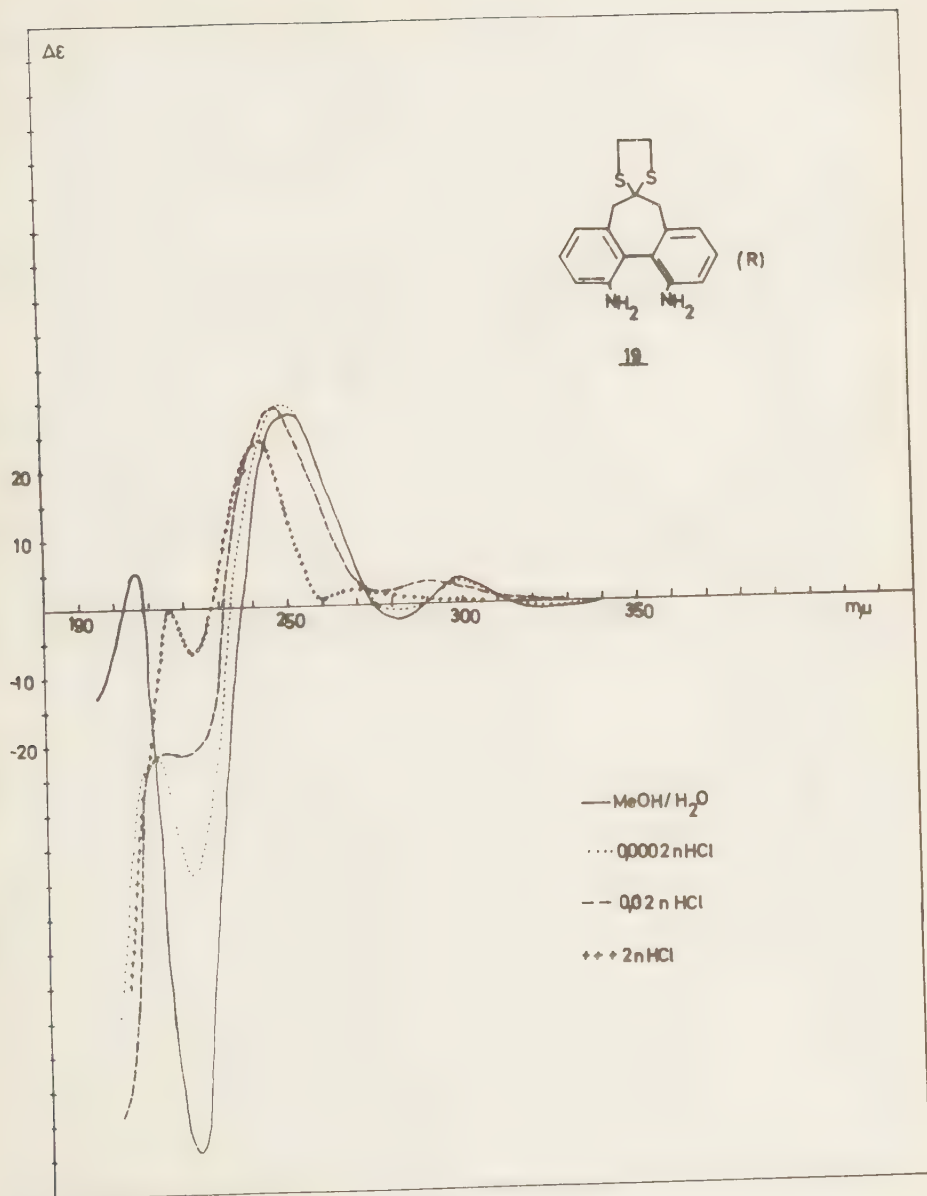
Tab. 6

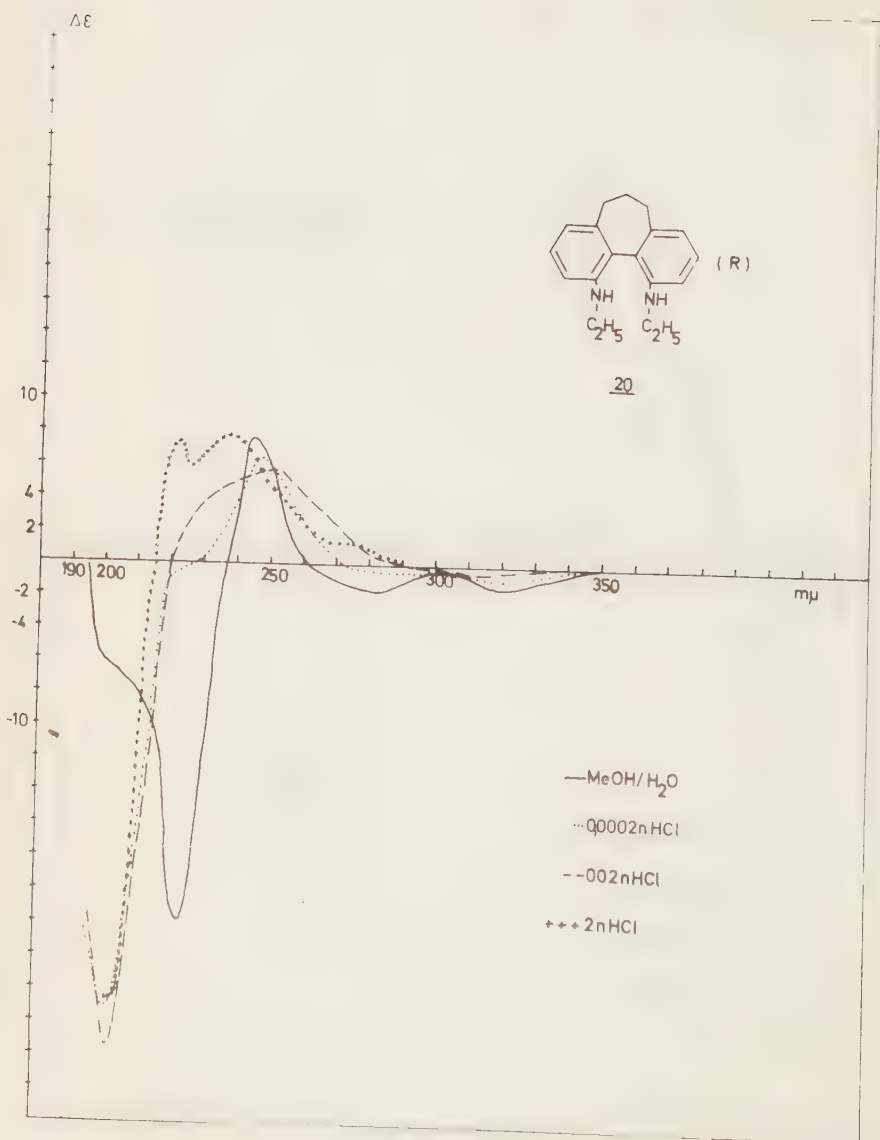
Die Übersicht zeigt, daß R-konfigurierte überbrückte Binaphthyle eine negative langwellige K - Bande und eine positive kurzwellige Bande zeigen. Da die überbrückten Binaphthyle zwangsläufig in der syn-Konformation vorliegen müssen, möchte ich bei 2,2'-Diamino-1,1'-binaphthyl, das die gleichen Vorzeichen für die K - Banden in Methanol / Wasser zeigt, die syn-Konformation annehmen. Der Vorzeichenwechsel der Banden wird als Konformationswechsel gedeutet. In 2n Salzsäure liegt die Verbindung vorwiegend in der anti-Konformation vor.

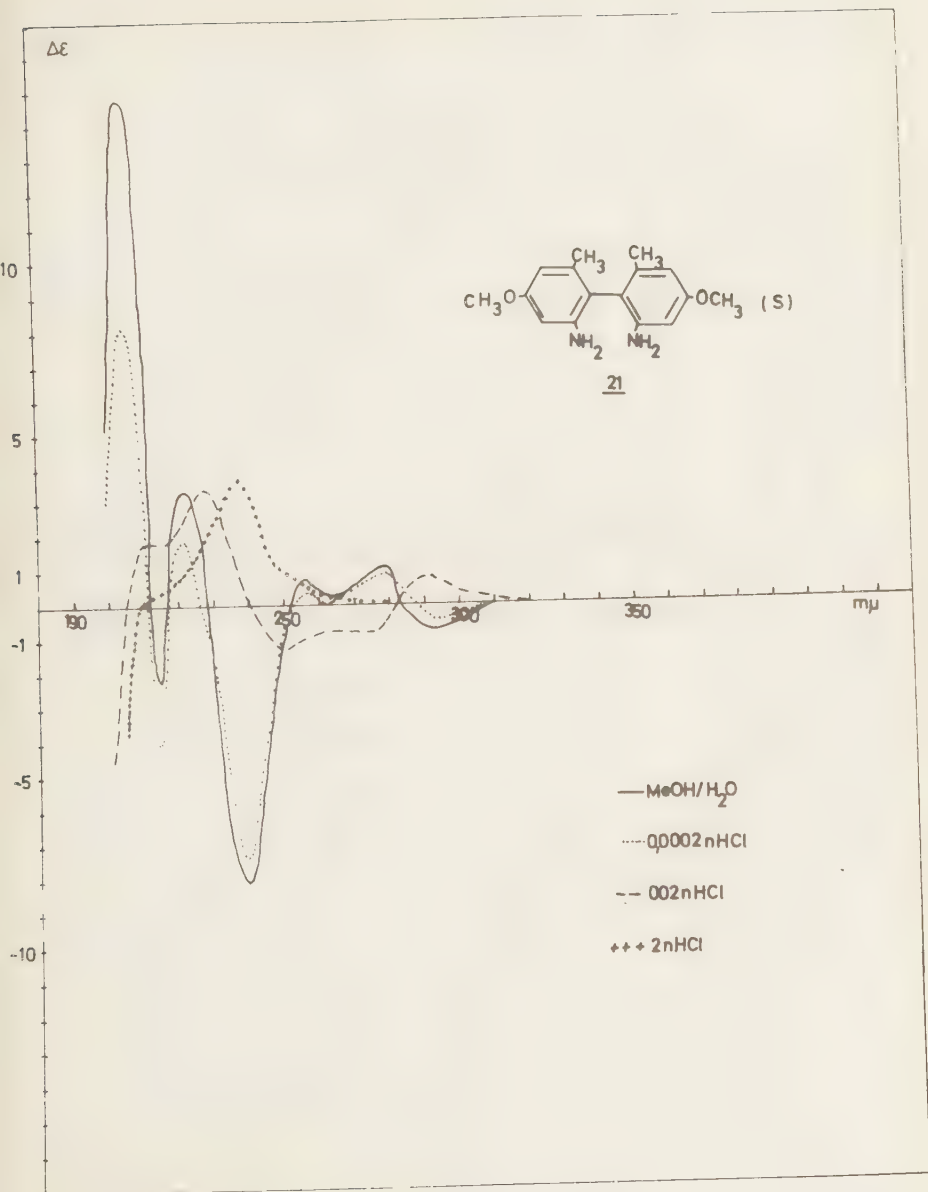
Die Spektren der im bisherigen Text erwähnten 2,2'-Diamino-biphenyle sind auf den folgenden Seiten abgebildet.

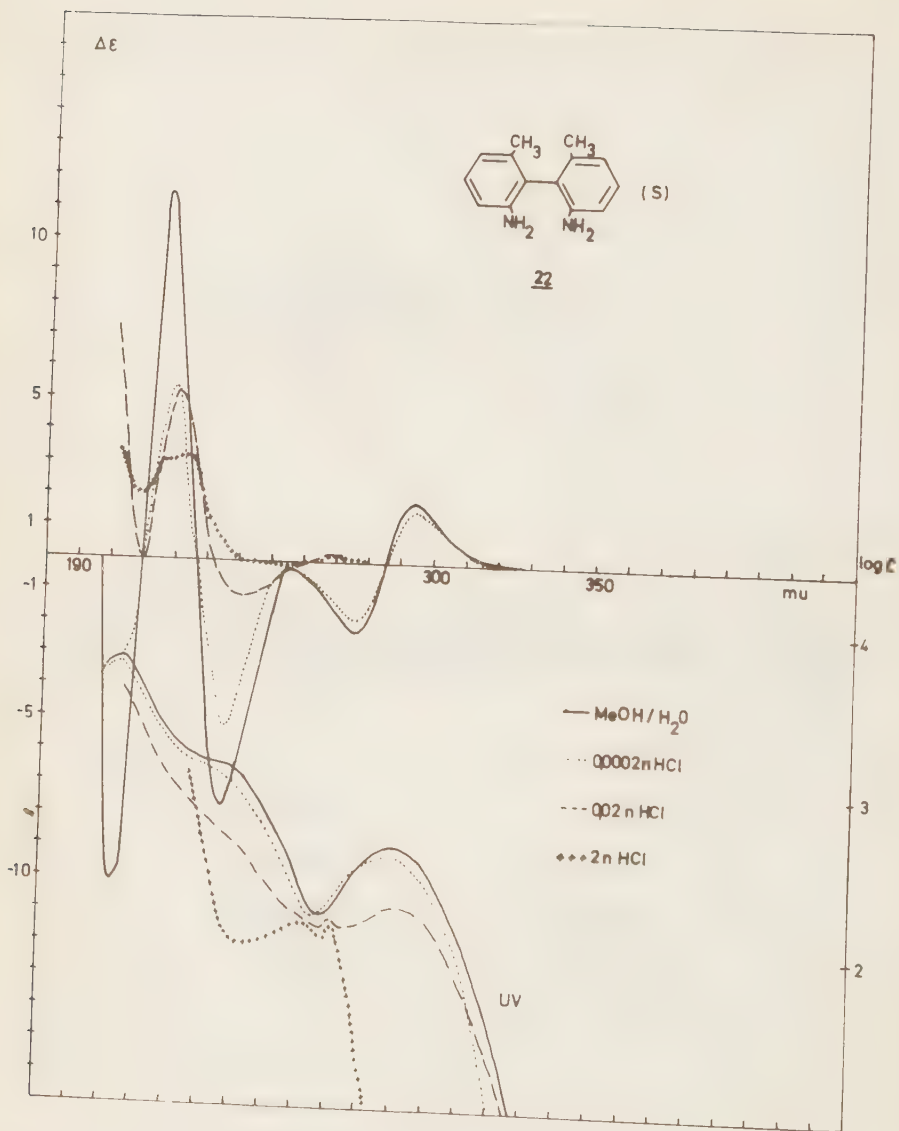


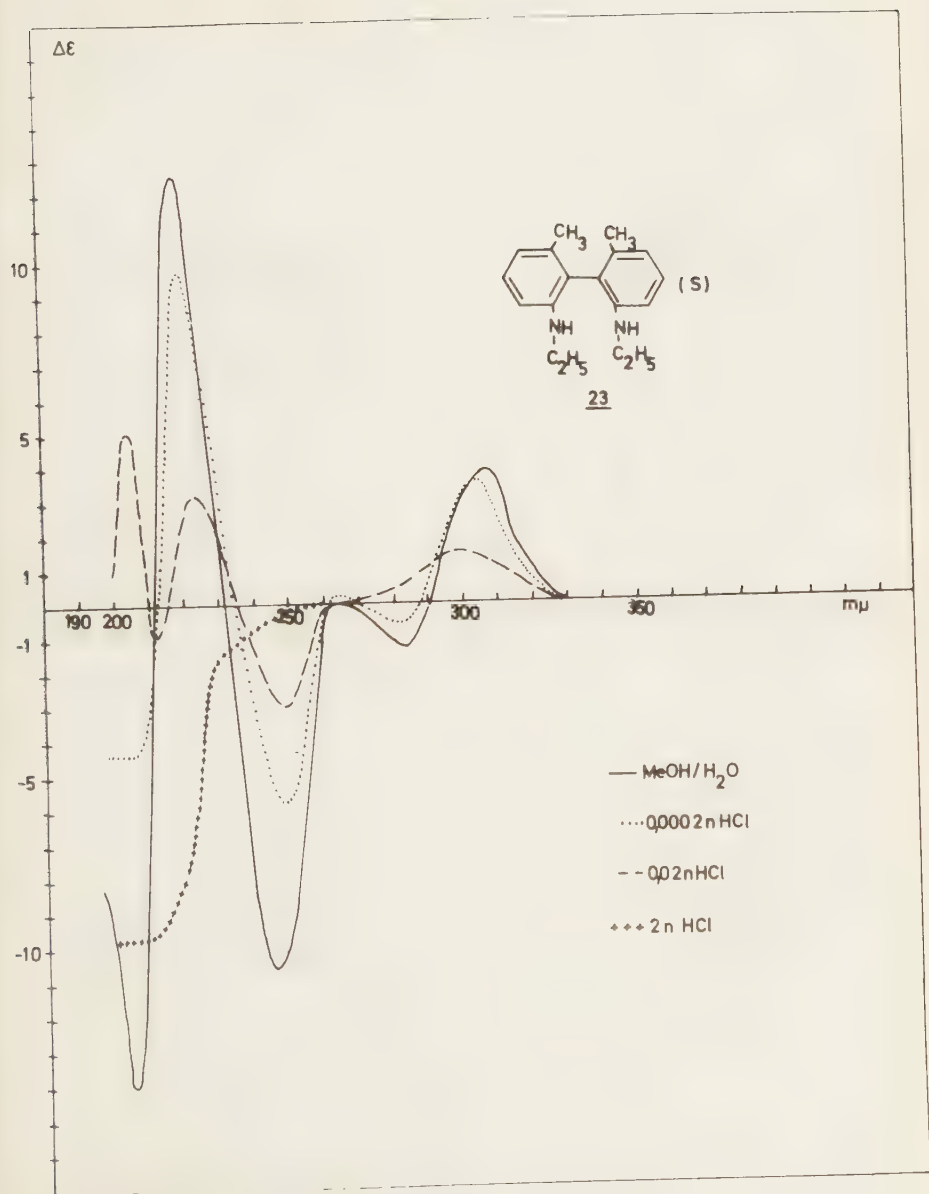


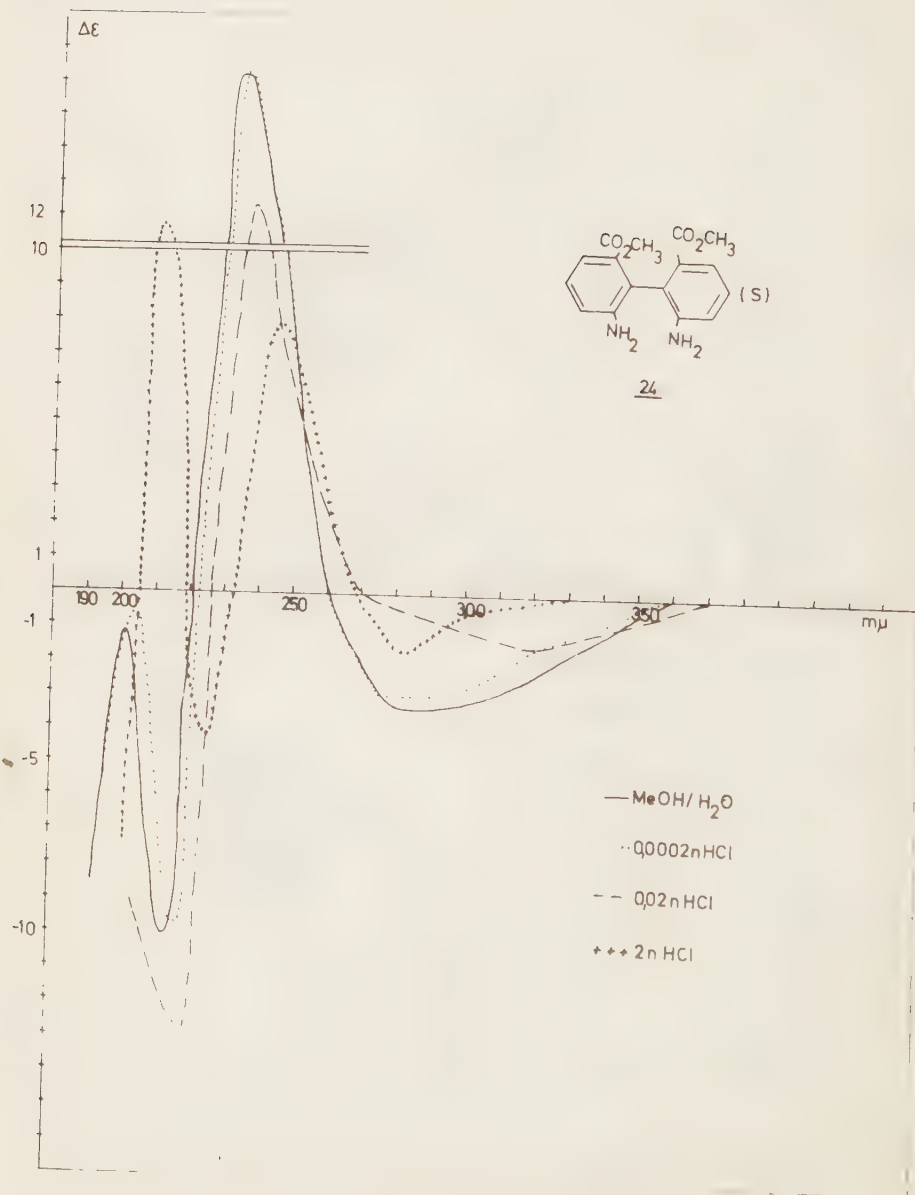


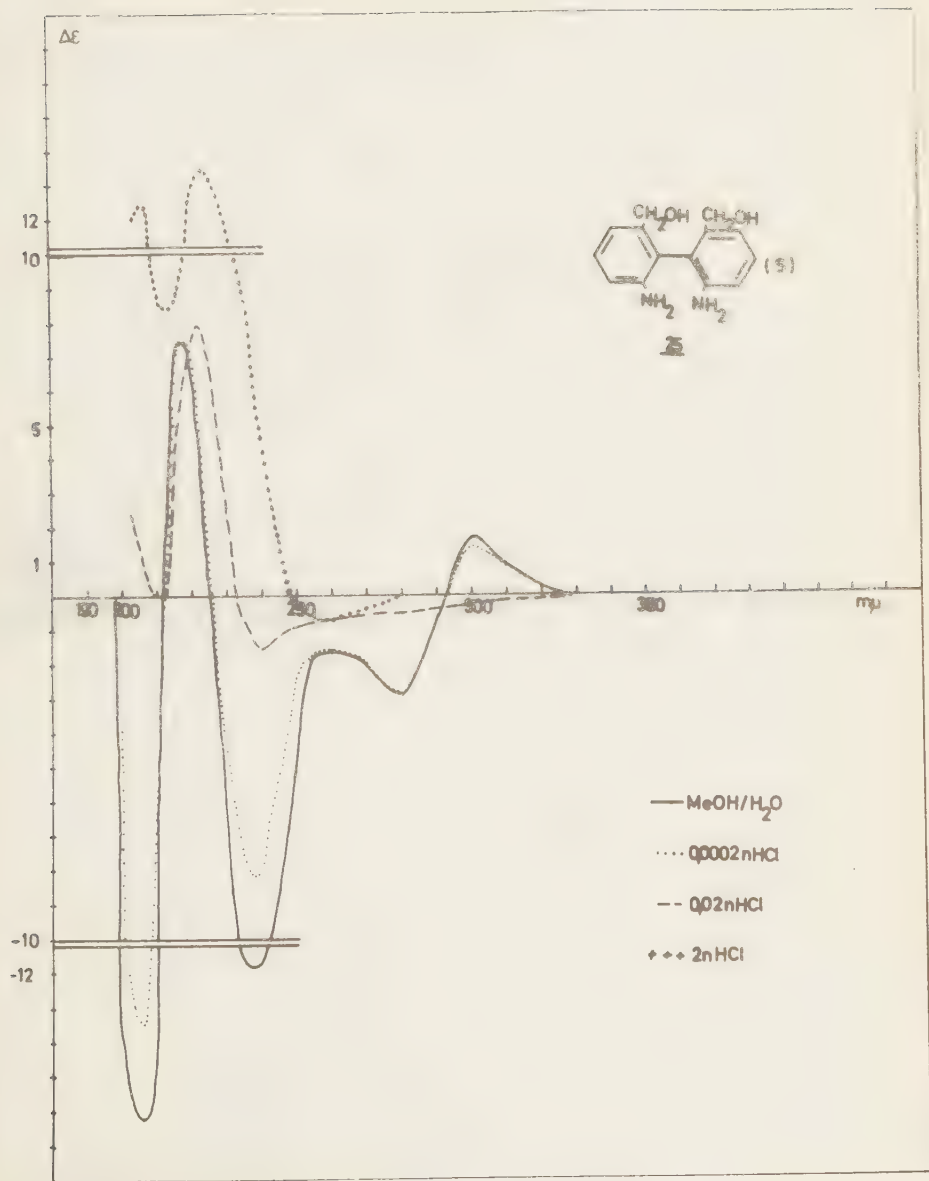


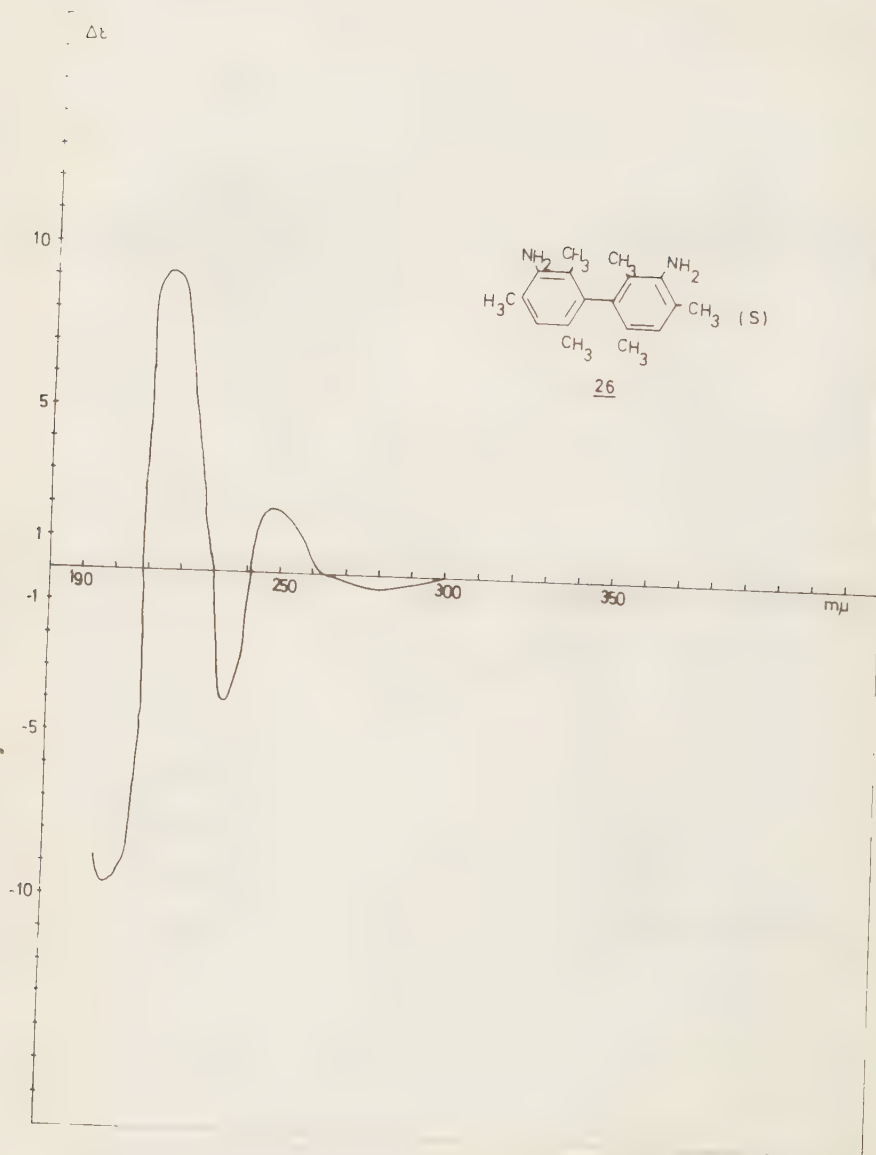




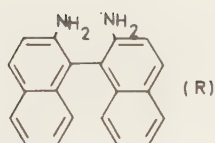








$\Delta\epsilon$



27

190 250 300 350 mμ

— MeOH/H₂O

.... 0.0002 n HCl

-- 0.02 n HCl

+++ 2 n HCl

Daten der CD - Spektren der Aminobiphenyle

Verbindung	mp	(C = g/l)	Lösungsmittel: MeOH / H ₂ O 1/1
(R)- <u>17</u>			350 : 0; 329 : -0,8; 316 : 0; 304 : +1,2; 276 : +1,2; 291 : +0,2; 258 : + 10,1; 238 : 0; 222 : -42,9; 211 : 0; 207 : + 18,3; 203 : 0; 198 : -25,5; 195 : -12,7 (C = 0,11 - 0,01)
(S)- <u>18</u>			330 : 0; 317 : +0,4; 311 : 0; 299 : -2,1; 291 : 0; 280 : +2,7; 268 : 0; 242 : -17,4; 233 : 0; 222 : +52,1; 208 : +19,6; 199 : +40,8 (C = 0,13 - 0,01)
(R)- <u>19</u>			340 : 0; 320 : 0,5; 315 : 0; 301 : +3,7; 290 : 0; 282 : -2,2; 274 : 0; 253 : +2,1; 237 : 0; 222 : -78,8; 208 : 0; 206 : +5,3; 203 : 0; 195 : -12,6 (C = 0,12 - 0,01)
(R)- <u>20</u>			350 : 0; 320 : -1,3; 303 : -0,3; 284 : -1,6; 261 : 0; 244 : + 7,6; 237 : 0; 224 : -21,8; 210 : -7,7; 200 : -5,9; 195 : 0 (C = 0,08 - 0,02)
(S)- <u>21</u>			310 : 0; 293 : -0,7; 287 : 0; 279 : +1,1; 265 : +0,5; 257 : +0,7; 252 : 0; 239 : -8,1; 228 : 0; 222 : +3,3; 217 : 0; 215 : -2,2; 212 : 0; 205 : 14,7; 200 : +5,2 (C = 0,15 - 0,01)
(S)- <u>22</u>			320 : +0,1; 294 : +2,0; 286 : 0; 277 : -2,2; 255 : -0,2; 240 : -6,1; 237 : -7,7; 227 : 0; 220 : +7,9; 216 : +11,5; 210 : 0; 203 : -10,0; 197 : 0 (C = 0,18 - 0,02)
(S)- <u>23</u>			330 : 0; 307 : +3,1; 291 : 0; 284 : -1,3; 265-262 : 0; 246 : -10,6; 231 : 0; 219 : +12,6; 212 : 0; 204 : -14,0; 200 : -10,4 (C = 0,14 - 0,01)
(S)- <u>24</u>			360 : 0; 280 : -3,3; 261 : 0; 233 : +20,7; 221 : 0; 214 : -10,1; 201 : -1,2; 193 : -8,5 (C = 0,10 - 0,01)
(S)- <u>25</u>			330 : 0; 301 : + 1,7; 293 : 0; 280 : -2,9; 260 : -1,7; 237 : -11,6; 225 : 0; 217 : +7,4; 212 : 0; 206 : -20,5; 198 : 0 (C = 0,11 - 0,01)
(S)- <u>26</u>			300 : 0; 280 : -0,4; 264 : 0; 247 : +2,0; 242 : 0; 234 : -4,0; 230 : 0; 216 : + 9,2; 208 : 0; 199 : -1,6; 196 : -8,0 (C = 0,14 - 0,01)
(R)- <u>27</u>			370 : +0,1; 333 : +10,9; 304 : +3,5; 290 : +14,9; 273 : 0; 244 : -16,1; 234 : 0; 229 : + 2,2; 217 : 0; -14 : -3,0; 212 : 0; 204 : +68,4; 196 : +14,9 (C = 0,10 - 0,01)

4. Die CD - Spektren von 2,2'-Dinitrobiphenylen ⁺

Die CD - Spektren einiger 2,2'-Dinitrobiphenyle wurden bereits von K. Mislow ¹⁷ bis 250 mμ vermessen. Die hier wiederholten Messungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Mislowschen Ergebnissen.

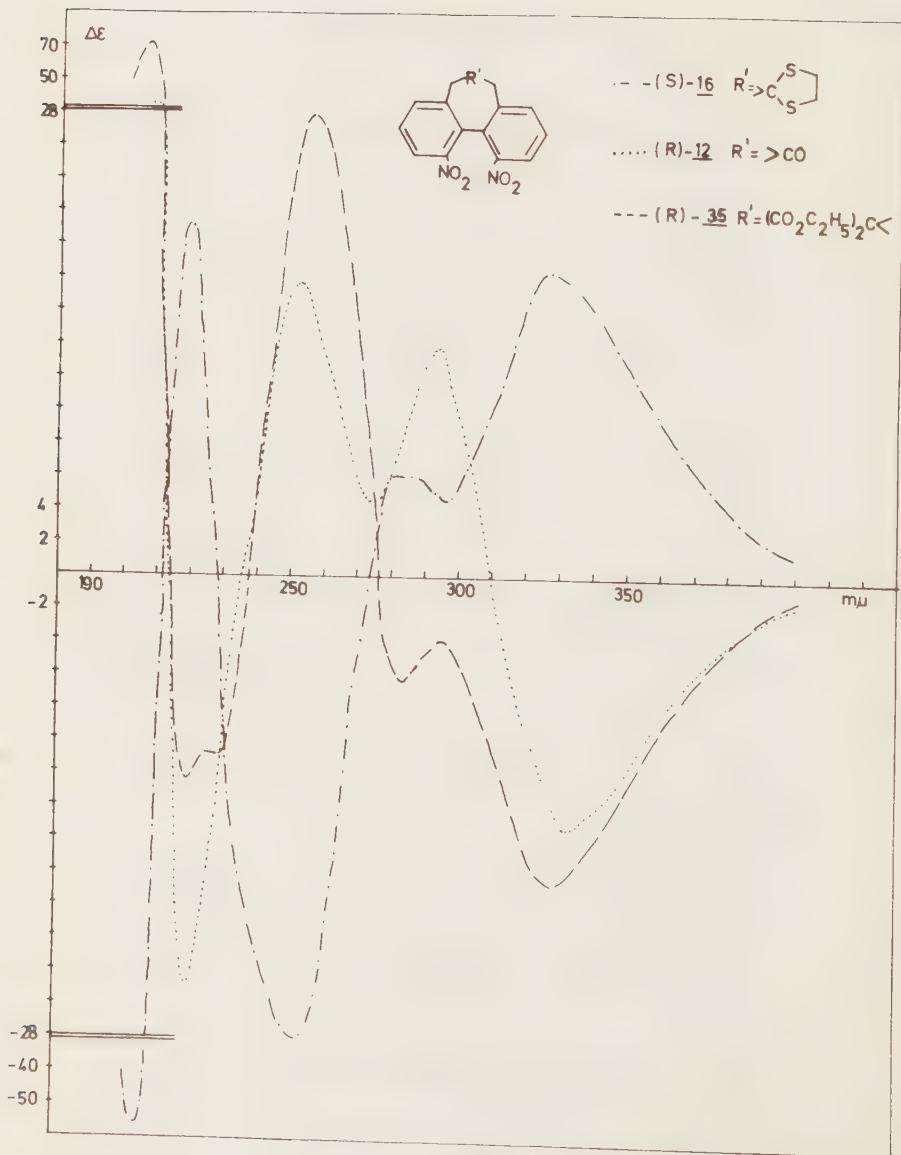
1) Freie (R)-2,2'-Dinitrobiphenyle zeigen bei ca. 350 mμ einen positiven CE, der durch einen optischen Übergang verursacht wird, welcher im UV - Spektrum wegen zu geringer Intensität nicht registriert wird. Die überbrückten Verbindungen weisen durchweg einen negativen CE bei ca. 350 mμ auf. Der Wechsel im Vorzeichen wird auf einen Konformationswechsel zurückgeführt (syn(überbrückt) $\longrightarrow$ anti(nicht überbrückt)).

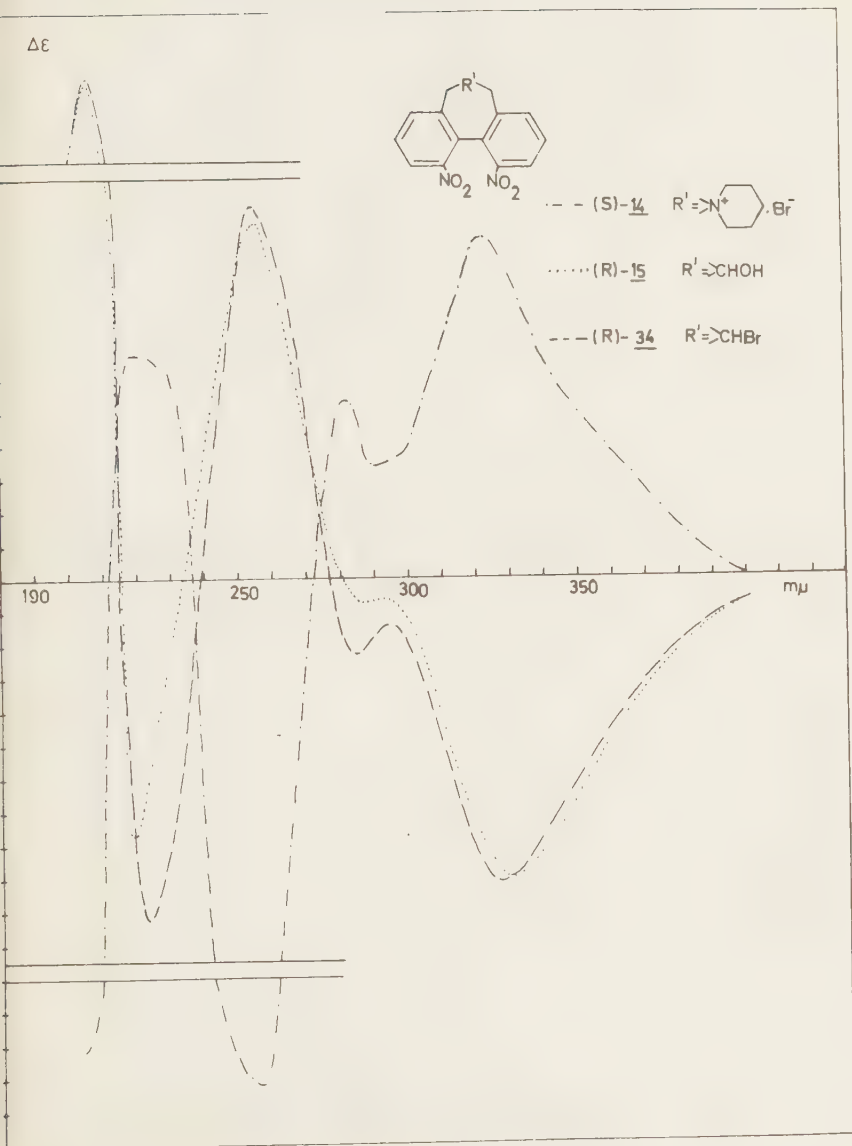
2) Freie (R)-2,2'-Dinitrobiphenyle zeigen bei ca. 280 mμ einen positiven CE. Die überbrückten Verbindungen zeigen dagegen einen negativen CE bei dieser Wellenlänge. Als einzige Verbindung zeigt (R)-12 einen positiven CE bei ca. 290 mμ. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Ketogruppe bei ca. 300 mμ einen positiven CE verursacht ($n \longrightarrow \pi^*$), der den negativen CE bei dieser Wellenlänge unterdrückt. Damit ist der $n \longrightarrow \pi^*$ Übergang im CD lokalisiert. Wendet man die Oktantenregel für Siebenringe auf die obige Verbindung an, so erkennt man, daß der positive CE für das (R)-Keton-12 bei ca. 300 mμ mit dieser Regel übereinstimmt.

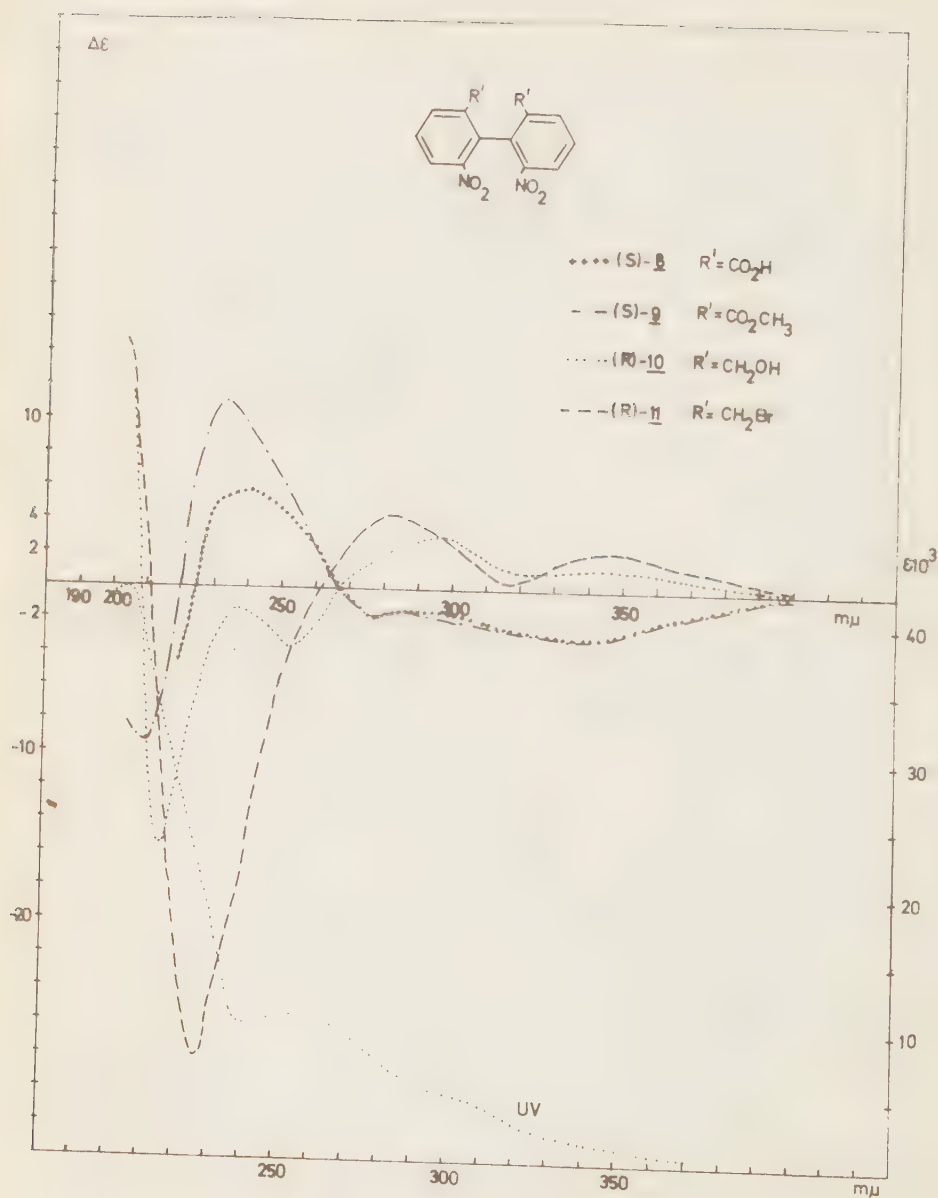
3) Bei ca. 250 mμ erscheint ein negativer CE bei den freien und ein positiver bei den überbrückten (R)-2,2'-Dinitrobiphenylen. Dieser Wechsel wird wiederum als ein Hinweis für einen Konformationswechsel gedeutet.

Die weiteren Messungen der CD - Spektren bis ca. 200 mμ ergaben weitere zwei CE, die für die Konfiguration von 2,2'-Dinitrobiphenylen (freie und überbrückte) kennzeichnend sind. Bei ca. 225 mμ erscheint ein negativer und bei ca. 200 mμ ein positiver CE (für R-konfigurierte Verbindungen).

⁺Die CD - Spektren der 2,2'-Dinitro-biphenyle sind auf den folgenden Seiten abgebildet.







Daten der UV - Spektren der Nitrobiphenyle

Verbindung	μ : (C = g/l) Lösungsmittel MeOH
(R)-8	400 : +0,3; 329 : +2,9; 290 : +1,4; 278 : +1,7; 268 : 0; 211 : -5,7; 225 : 0; (C = 0,50 - 0,05 Dioxan)
(P)-9	400 : +0,5; 345 : +3,0; 237 : +1,5; 278 : +1,6; 267 : 0; 232 : -11,1; 220 : 0; 210 : +9,3; 205 : 8,2
(R)-10	400 : +0,1; 345 : +1,6; 321 : +1,0; 297 : +3,1; 267 : 0; 253 : -3,5; 237 : -1,3; 215 : -15,4; 208 : 0; 205 : +11,6 (C = 0,19 - 0,01)
(R)-11	400 : +0,3; 345 : +2,2; 317 : +0,5; 280 : +4,2; 262 : 0; 227 : -28,0; 211 : 0; 205 : +14,8 (C = 0,06 - 0,01)
(R)-12	400 : -1,5; 332 : -15,1; 310 : 0; 294 : +13,6; 275 : +4,5; 252 : +17,7; 235 : 0; 220 : -24,7; 214 : 0; 208 : +34,3; 205 : + 30,3 (C = 0,01)
(R)-14	400 : 0; 322 : -22,4; 290 : -6,7; 282 : -10,6; 273 : 0; 256 : +46,9; 237 : 0; 220 : -13,4; 212 : 0; 203 : +36,9 (C = 0,02)
(R)-15	400 : +1,5; 330 : +18,0; 295 : +1,3; 286 : +1,5; 280 : 0; 256 : -19,3; 233 : 0; 220 : + 15,5; 215 : 0; 207 : -58,6; 202 : -36,1 (C = 0,19 - 0,02)
(R)-16	400 : -1,5; 326 : -18,3; 297 : -4,7; 280 : -6,0; 271 : 0; 253 : +21,2; 228 : 0; 219 : -21,2; 213 : 0; 205 : +55,5; 203 : +3,2 (C = 0,09 - 0,01)
(R)-34	400 : -1,4; 326 : -18,2; 294 : -2,9; 284 : -4,6; 276 : 0; 255 : +22,2; 240 : 0; 223 : -20,5; 215 : 0; 207 : +61,0; 203 : +45,6 (C = 0,15 - 0,01)
(R)-35	400 : -1,4; 325 : -18,5; 296 : -3,9; 284 : -6,2; 276 : 0; 225 : +27,8; 238 : 0; 230 : -10,8; 214 : 0; 206 : +71,1; 202 : +45,4 (C = 0,22 - 0,01)

5. Die Festimmung der absoluten Konfiguration von (+)-2,2'-diamino-
bimesityl-(26)

Die absolute Konfiguration von (+)-26 ist unbekannt. Ein Versuch, die absolute Konfiguration dieser Verbindung mit der gesicherten absoluten Konfiguration anderer chiraler Biphenyle chemisch zu korrelieren, wurde nicht unternommen.

(S)-22, (S)-23 (+)-26 besitzen sehr ähnliche CD - Spektren, was nicht verwundert, da die Chromophore der drei Molekel identisch, bzw. ähnlich sind. Bei (S)-26 sitzen die Chiralität verursachenden Substituenten auf einer Wendel, die den gleichen Drehsinn besitzt, wie bei (S)-22 und (S)-23.

Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht über die beobachteten CE.

(Vorzeichen des CE)						
(Lösungsmittel : MeOH/H ₂ O)						
(+)- <u>26</u>	-	280mμ(-)	247mμ(+)	243mμ(-)	216mμ(+)	199mμ(-)
(S)- <u>22</u>	294mμ(+)	277mμ(-)	255mμ neg.Nin.	237mμ(-)	216mμ(+)	203mμ(-)
(S)- <u>23</u>	307mμ(+)	284mμ(-)	262 - 265mμ neg.Nin.	246mμ(-)	219mμ(+)	204mμ(-)

Tabelle 7

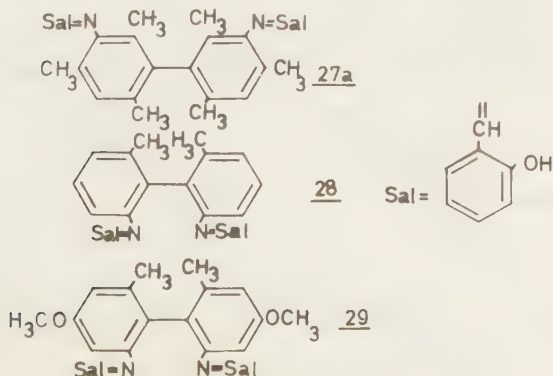
Auf Grund dieses Vergleiches kann man (+)-26 die S-Konfiguration zuordnen. Um diese Zuordnung weiter zu stützen, wurde eine Methode angewandt, die W. Steckeloerg ¹⁵ bei der Bestimmung der absoluten Konfiguration von (S)-21 (eine Schlüsselsubstanz bei der Bestimmung der absoluten Konfiguration der optisch aktiven Orcein - Farbstoffe) angewandt hat. Er verglich die UV und CD - Spektren (bis ca. 240 mμ) der Salicyliinderivate von

(S)-22 und (+)-21. Auf Grund der weitgehenden Übereinstimmung konnte er (+)-21 die S-Konfiguration zuordnen. Eine Prüfung der Steckelberg'schen Messungen mit einem leistungsfähigen Circular-dichrographen bis ca. 200 mμ ergab eine überzeugende Bestätigung dieser Zuordnung.

Die Salicylidenderivate besitzen einen Chromophor, dessen zugehöriger GE eindeutig identifiziert werden kann, da er weit nach längeren Wellenlängen verschoben ist (350 mμ). Der Vergleich der von diesem Chromophor verursachten GE sollte einen Rückschluß auf die absolute Konfiguration der Verbindungen erlauben. Das Salicylidenderivat von (+)-26 wurde hergestellt und mit dem Salicylidenderivat von (S)-22 verglichen. Dieser Vergleich bestätigt die auf Grund der CD - Spektren der Amine bereits getroffene Zuordnung in eindrucksvoller Weise.

λ in mμ (Vorzeichen der GE)						
(S)- <u>27a</u>	343 (+)	300- 285 pos.Min.	266 (+)	249 (-)	226 (+)	209 (-)
(S)- <u>28</u>	347 (+)	302 pos.Min.	278 (+)	260 (-)	247 (+)	230 (-)
(S)- <u>29</u>	362 (+)	311 (-)	275 (+)	265 pos.Min.	249 (+)	230 (-)

Tabelle 8



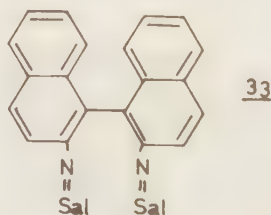
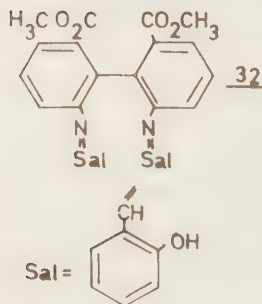
Wie man aus der Tabelle ersieht, sind die kurzwelligen CE von (+)-27 a hypsochrom verschoben gegenüber den CE von (S)-28 und (S)-29. Dies kann auf Grund des verschiedenen $\Delta\epsilon$ beim Bimesitylgerüst gegenüber dem Winkel θ bei (S)-28 und (S)-29 erklärt werden.

Weiterhin wurden noch andere 2,2'-Diaminobiphenyle in die Salicylidenderivate überführt. Die folgende Tabelle (Tab. 9) zeigt die Vorzeichen der CE für die langwellige Salicylidenbande.

	(S)- <u>28</u>	(S)- <u>32</u>	(S)- <u>33</u>	(S)- <u>29</u>	(S)- <u>27a</u>
in m μ	347(+)	344(+)	372(+)	362(+)	343(+)
langwelliger CE					

Tabelle 9

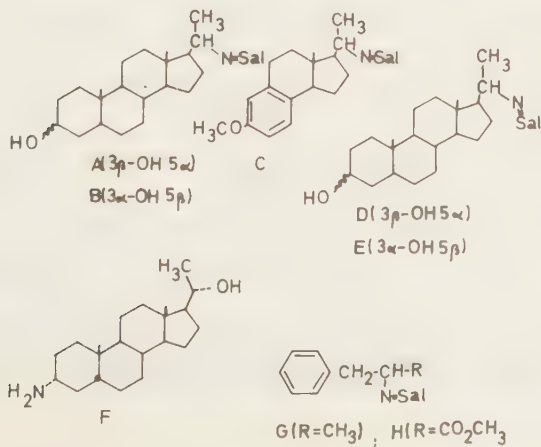
Alle gemessenen S-konfigurierten Salicylidenderivate zeigen einen positiven langwelligen CE, der durch den optisch aktiven Salicylidenchromophor verursacht wird.



Schon früher wurden die CD - Spektren von verschiedenen Salicyli-
denderivaten vermessen.¹⁸ Die folgende Tabelle (Tab. 10) liefert
eine Übersicht über die Vorzeichen der langwelligen Salicyli-
denbanden dieser Verbindungen.

Salicyliden-derivate	absolute Konfiguration	CE-Vorzeichen
Steroide:		
20 -Amino-salicyliden (A, B, C)	S	+ (315 mμ)
20 -Amino-salicyliden (D, E)	R	- (315 mμ)
3 -Amino A/B trans - salicyliden (F)	R	- (315 mμ)
L-Amphetamin-salicyliden (G)	R	- (315 mμ)
L-Phenylalanin-methyl- ester-salicyliden (H)	S	- (320 mμ)

Tabelle 10



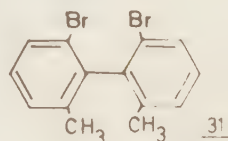
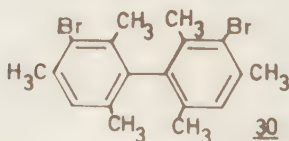
Die Tabelle zeigt, daß alle S-konfigurierten Verbindungen eine positive langwellige Bande bei ca. 320 mμ besitzen. Die einzige Ausnahme bildet das Phenylalanin. Diese Differenz entfällt aber, wenn man statt der Konfigurationsbezeichnung von Cahn, Ingold und Prelog eine verbesserte, bereits vorgeschlagene Konvention zur Nomenklatur der absoluten Konfiguration anwendet ¹², welche die Priorität der Substituenten auf Grund ihrer Größe und nicht auf Grund ihrer Atomnummer festlegt.

Es ist erstaunlich, daß die langwellige CD - Salicylidenbande all dieser Verbindungen (für die S-Konfiguration), deren Chiralität auf ganz verschiedene Art und Weise zustande kommt, positiv ist. Auf Grund dieser Beobachtung läßt sich die absolute Konfiguration von Aminen sehr einfach bestimmen.

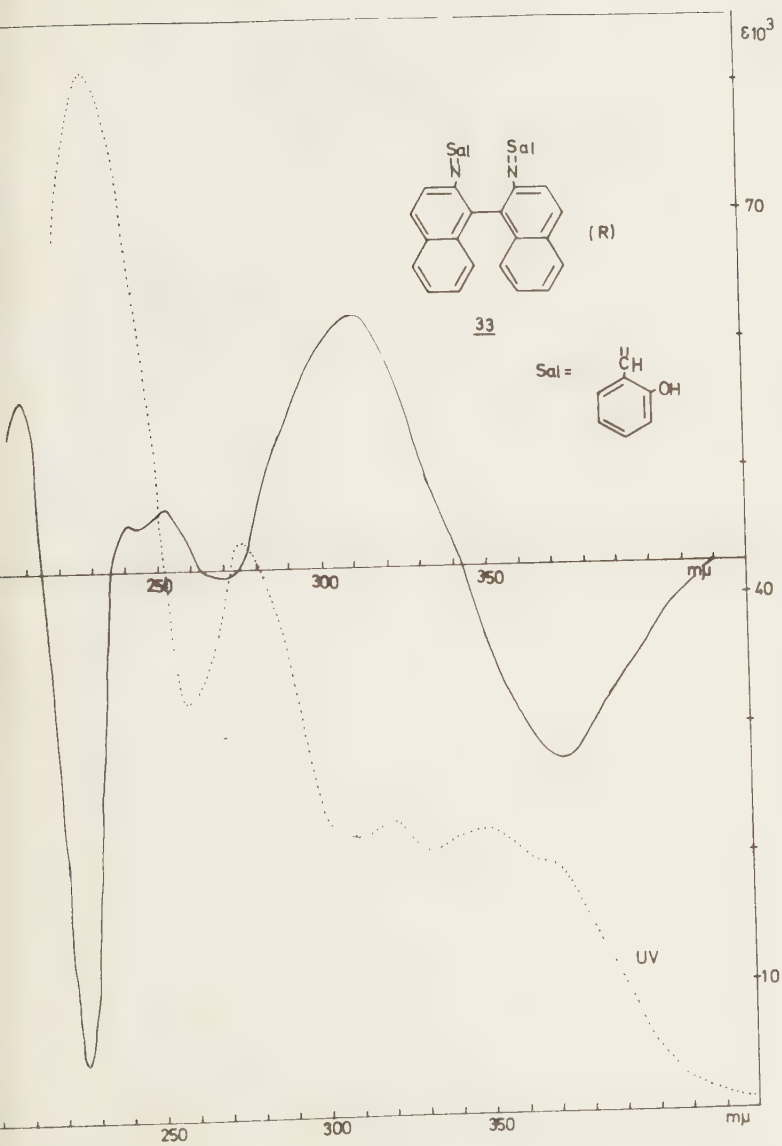
Ausgehend von (+)-26 wurde (+)-3,3'-Dibrom-bimesityl-(20) synthetisiert. Das bereits gemessene CD - Spektrum von (S)-2,2'-Dibrom-6,6'-dimethyl-biphenyl-(31) ¹⁷ wurde mit dem CD - Spektrum von (+)-30 verglichen.

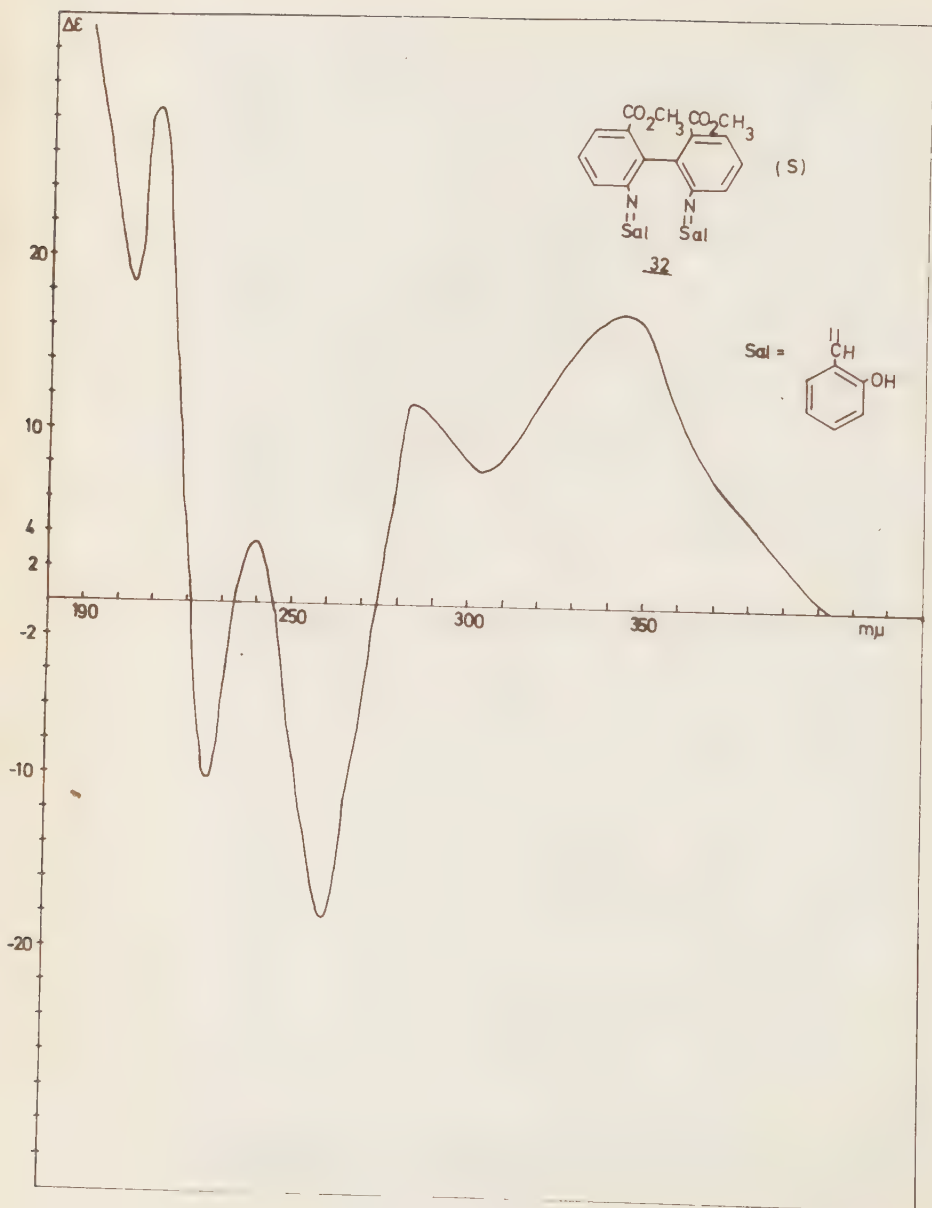
	in mμ (Vorzeichen der CE)			
(S)- <u>31</u>	279 mμ (-)	275 mμ neg.Min.	271 mμ (-)	228 mμ (+)
(S)- <u>30</u>	292 mμ (-)	287 mμ neg.Min.	275 mμ (-)	238 mμ (+)

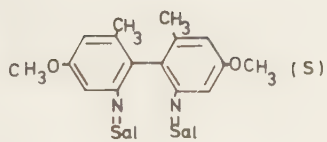
Tabelle 11



Die Spektren der im bisherigen Text erwähnten Salicylidenderivate sind auf den folgenden Seiten abgebildet.

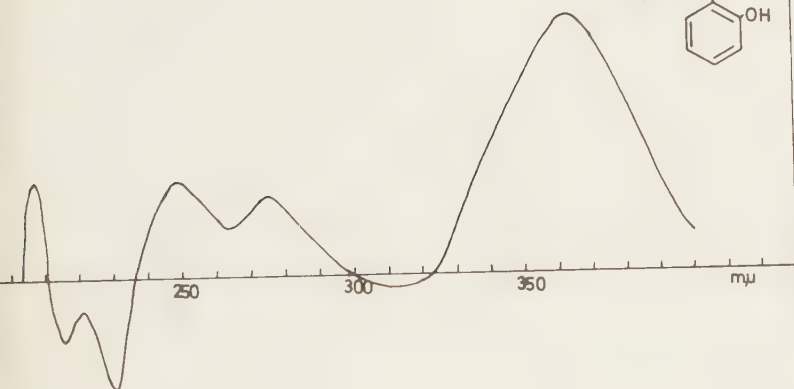
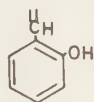


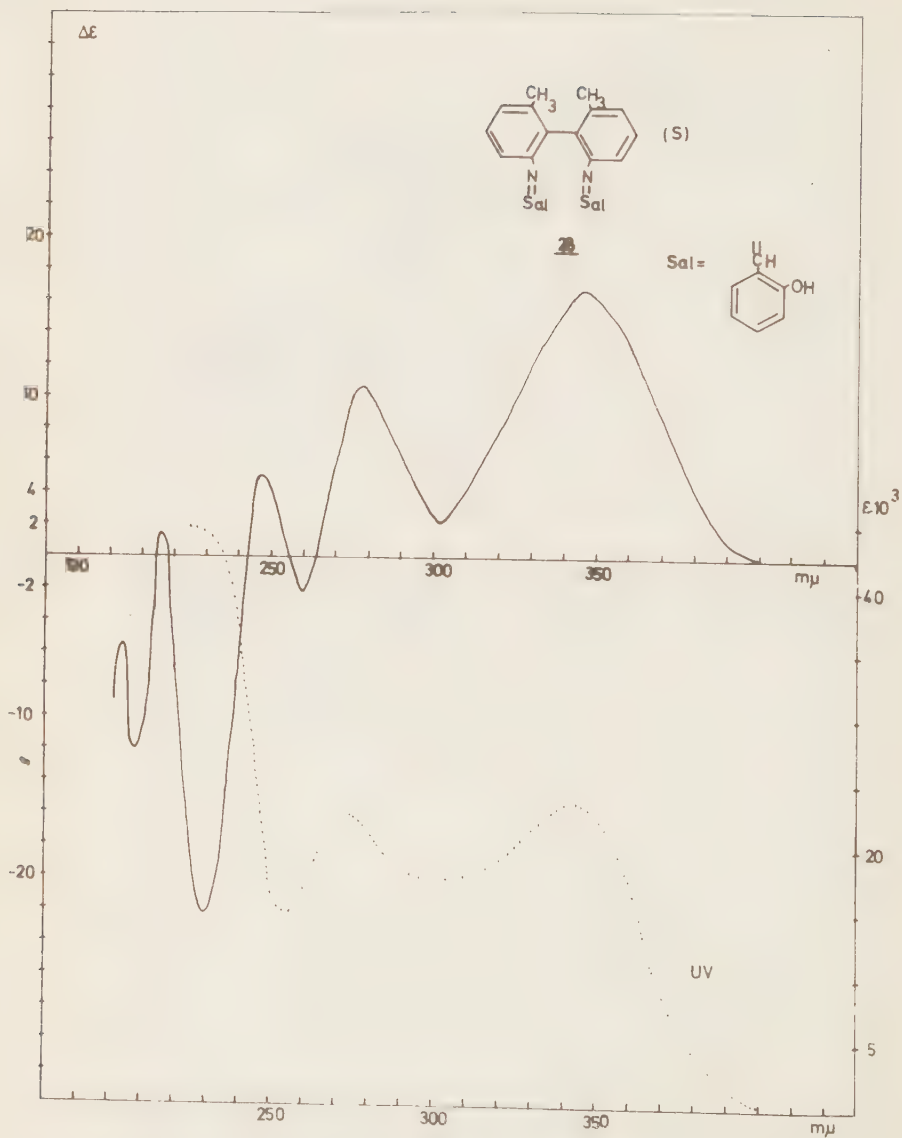


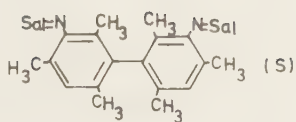


29

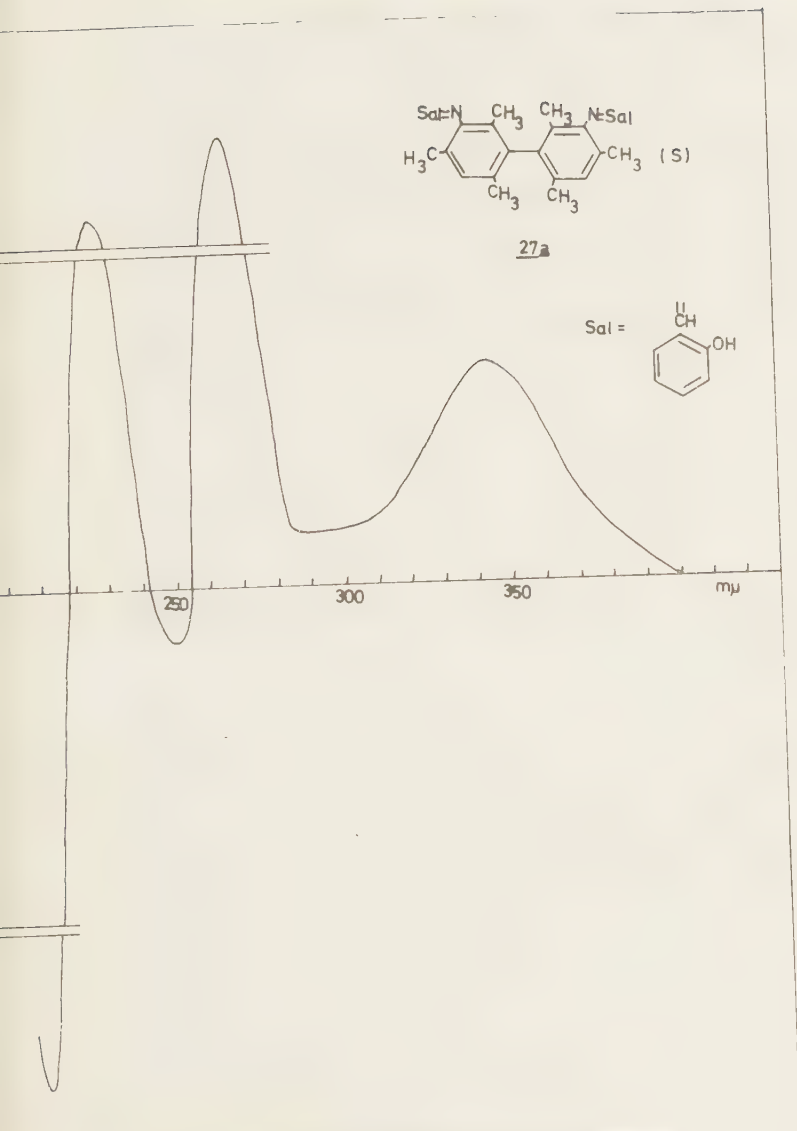
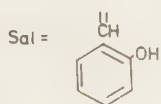
Sal =







27a



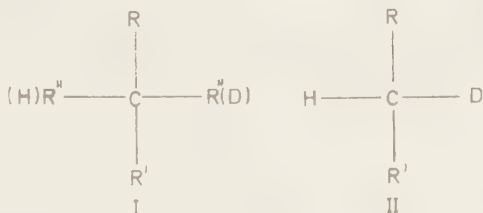
Daten der CD - Spektren der Salicylidenderivate

Verbindung	mp :	(C = g/l)	Lösungsmittel: MeOH
(S)- <u>27a</u>	400 : o; 343 : +6,7; 300-285 : +1,7; 266 : +28,0; 254 : o; 249 : -1,6; 242 : o; 226 : +15,6; 218 : o; 209 : -34,8; 205 : -26,7		(C = 0,15 - 0,01)
(S)- <u>28</u>	400 : o; 347 : +16,6; 302 : +2,1; 278 : +10,6; 264 : o; 260 : -2,1; 256 : o; 247 : +5,1; 243 : o; 230 : -22,1; 218 : o; 216 : +1,4; 214 : o; 208 : -12,0; 204 : -5,5; 202 : -9,2;		(C = 0,02 - 0,01)
(S)- <u>29</u>	400 : +2,3; 362 : +15,3; 324 : o; 311 : 0,7; 300 : o; 275 : +4,7; 265 : +2,8; 249 : +5,7; 236 B o; 230 : -6,6; 221 : -1,9; 215 : -3,8; 211 : o; 207 : +5,7; 205 : o		(C = 0,10 - 0,01)
(S)- <u>32</u>	400 : o; 344 : +17,0; 304 : +7,8; 284 : +11,6; 274 : o; 262 : -18,0; 245 : o; 240 : +3,5; 234 : o; 227 : -10,1; 221 : o; 210 : -28,6; 204 : -18,5 200 : -33,7		(C = 0,06 - 0,01)
(R)- <u>33</u>	420 : o; 372 : -30,2; 343 : o; 312 : +38,9; 275 : o; 270 : -1,4; 263 : o; 252 : +9,1; 244 : +6,7; 241 : +7,2; 236 : o; 227 : -75,9; 215 : o; 209 : +26,9; 205 : +21,2		(C = 0,05 - 0,01)

Die gute Übereinstimmung der Spektren ist ein weiterer Beweis, daß (+)-26 die S-Konfiguration hat.

6. Chiralität als Folge des Unterschieds zwischen Deuterium und Wasserstoff

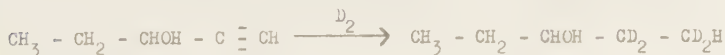
Eine Frage, die viele Forscher beschäftigte, war die, ob chirale Verbindungen, deren Chiralität auf dem Unterschied zwischen Wasserstoff und Deuterium beruht, in der Lage sind, die Ebene des linear polarisierten Lichtes zu drehen. Bei der Beantwortung dieser Frage beschränkte man sich zunächst auf zwei Verbindungstypen I und II :



Bei Verbindungstyp I wird die Chiralität durch eine Substitution von Wasserstoff durch Deuterium in einem der zwei strukturgleichen Reste R' hervorgerufen. Beim Typ II wird die Chiralität durch den Unterschied zwischen H und D verursacht, die beide direkt an einem C - Atom gebunden sind.

Clemon ²⁰ berichtete über die Synthese von Phenyl-d₅-phenylaminomethan. Bei der Spaltung des Racemats glaubten die Autoren, zwei Enantiomere isoliert zu haben, die eine Drehung von $[\alpha]_{\text{D}} = \pm(5-6)^{\circ}$ zeigen sollten. Eine Überprüfung durch Adams ²¹ zeigte, daß die angeblich gefundene Drehung auf Verunreinigungen zurückzuführen war.

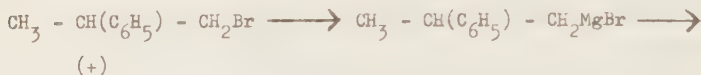
Eine Reduktion des optisch aktiven Pentin-1-ol-3 mit Deuterium-



gas ²² lieferte den chiralen Alkohol, der keinerlei optische Ak-

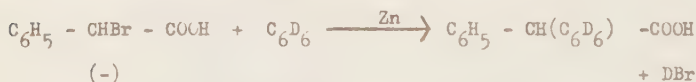
tivität zeigte.

Eine weitere Verbindung vom Typ I ist (+)-Deut.romethyl-methyl-phenyl-methan ²³, die über das Grignard - Reagenz von (+)-2-Brom-1-methyl-1-phenyl-äthan hergestellt wurde.



Die gemessene Drehung lag knapp oberhalb der Fehlergrenze. Eine eindeutige Antwort auf die gestellte Frage konnte hiemit nicht gegeben werden.

H. Erlenmeyer ²⁴ versuchte, eine optisch aktive Phenyl-d₅-phenylessigsäure auf folgendem Wege zu synthetisieren.



Ausgehend von (-)-Phenyl-brom-essigsäure wurde durch Einwirkung von Deuterobenzol in Gegenwart von Zinkstaub eine Phenyl-d₅-phenylessigsäure hergestellt. Das Reaktionsprodukt war optisch inaktiv.

Weitere Versuche, deuterierte Hydrozimsäure ²⁵ in Antipoden zu zerlegen und optisch aktives d₁-Glycerin ²⁶ zu synthetisieren, führten nicht zum gewünschten Resultat.

E. L. Eliel ²⁷ reduzierte (-)-~~4~~-Chlor-äthyl-benzol mit Lithium-aluminiumdeuterid und konnte dabei (-)-~~4~~-Deutero-äthyl-benzol isolieren. Die spezifische Drehung des optisch reinen Antipoden betrug mindestens $[\alpha]_D = -0.8^\circ$ ²⁸. Dieser Wert ergab sich, da die benutzte Ausgangsverbindung optisch nicht rein war.



$$[\alpha]_D = -49.2^\circ$$

$$[\alpha]_D = -0.30^\circ$$

A. Streitwieser ²⁸ und G.K. Helmkamp ²⁹ synthetisierten mehrere optisch aktive deuterierte Verbindungen des Typs II. Die folgende Tabelle (Tab. 12) liefert eine Übersicht.

Rotation von optisch aktiven deuterierten Verbindungen ²⁸

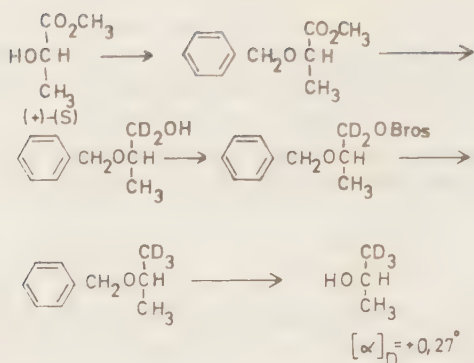


R ₁	R ₂	[α] _D
C ₆ H ₅	OH	+ 0,715 ± 0,002°
C ₆ H ₅	COOCH ₃	+ 0,172 ± 0,004°
CH ₂ CH ₂ CH ₃	Cl	+ 0,39 ± 0,03°
CH ₃	CH ₂ CH ₃	- 0,56 ± 0,01°

Tabelle 12

K. Mislow ³⁰ stellte (+)-(S)-2-Propanol-1-d₃, eine Verbindung des Typs II, folgendermaßen dar:

Ausgehend vom (S)-Methylester der Milchsäure wurde durch Umsetzung mit benzylbromid der Benzyläther hergestellt. Eine folgende Reduktion mit Lithiumaluminiumdeuterid überführte den Ester in einen entsprechenden deuterierten Alkohol, der mit p-Brom-sulfonsäurechlorid umgesetzt wurde. Das dabei entstehende Brcsylat wurde mit Lithiumaluminiumdeuterid umgesetzt, dabei wird die alkoholische Gruppe in eine völlig deuterierte Methylgruppe verwandelt. Es folgt eine Spaltung der Äthergruppe.



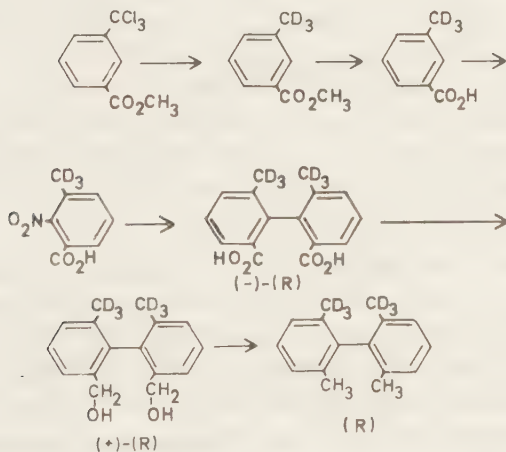
Die Verbindung zeigt eine deutliche Drehung.

C. Martius ³¹ stellte die optisch aktive Di-deutero-zitronensäure her. Die Verbindung zeigt eine erstaunlich hohe Drehung in einer gesättigten Ammoniummolybdatlösung, die mit etwas Essig versetzt wird $[\alpha]_{546} = -33,6^\circ \pm 2^\circ$.

Y. Pocker ³² gelang es sogar, Phenyl-d₅-phenyl-methanol in optische Antipoden zu zerlegen.

Alle genannten Verbindungen gehören entweder zum Typ I oder II. Es erhebt sich die Frage, ob entsprechende chirale Verbindungen in der Biphenylreihe optisch aktiv sind. Bis heute gibt es nur ein Beispiel, das diese Frage beantwortet. F. Mislow ³³ stellte den S-Antipoden des 2,2'-Dimethyl-6,6'-bis-(trideutero-methyl)-biphenyl her. Als Ausgangsstoff für die Synthese wählte man 3-Trichlormethyl-benzoesäure-methylester, der mit Zink und deuterierter Essigsäure 3-(Trideutero)-methyl-benzoesäure-methylester ergibt. Die Verbindung wurde verseift und anschließend nitriert. Die Nitrogruppe wurde reduziert. Das entstandene Amin wurde diazotiert und reaktiv rekoppelt. Die racemische 6,6'-Bis-

(trideuteromethyl)-2,2'-diphensäure ließ sich über ihre diastereomeren Morphinsalze in Antipoden zerlegen. Der S-Antipode wurde verestert und zum Diol reduziert, der mit Phosphortribromid in das Dibromid verwandelt wurde. Das Dibromid wurde schließlich mit Lithiumalanat zur gewünschten Verbindung reduziert. ($d_6 = 73\%$) 2,2'-Dimethyl-6,6'-bis-trideuteromethyl sollte optisch aktiv sein. Bei der milden Reduktion mit Lithiumalanat ist eine Racemisierung unwahrscheinlich. Trotzdem wurde bei dieser Verbindung keine optische Aktivität beobachtet.



6.1. (S)-3,3'-Dideutero-bimesityl

In diesem Zusammenhang war es interessant, (S)-3,3'-Dideutero-bimesityl herzustellen, um zu sehen, ob diese Verbindung optisch aktiv ist. Als Ausgangsverbindung für die Synthese benutzte ich (S)-3,3'-Diamino-bimesityl, eine Verbindung, die durch Nitrierung und nachfolgende Reduktion von Bimesityl leicht zugänglich ist. Die Verbindung läßt sich über ihre diastereomeren Weinsäuresalze in Antipoden zerlegen. Der S-Antipode wurde mit Natriumborodeuterid über das schwer lösliche Tetrafluorborat des diazotierten Amins desaminiert. Das entstandene Bimesityl war zu 84% deuteriert. 72% des isolierten Bimesityls bestanden aus (S)-3,3'-Dideutero-bimesityl, 24% aus 3-Monodeutero-bimesityl und 3% Bimesityl. (Der Deuterierungsgrad wurde massenspektrometrisch bestimmt. $\bar{D} \pm 1\%$)

Die 72% 3,3'-Dideutero-bimesityl müssen als reiner Antipode vorliegen, da eine Racemisierung bei den milden Reaktionsbedingungen unwahrscheinlich ist. Dies wird durch die genaue Untersuchung des Mechanismus der Entazotierung des Tetrazoniumsalzes durch Natriumborodat im folgenden Abschnitt belegt.

Das isolierte Isotopengemisch zeigt bis 250 m μ keine optische Aktivität (C = 20, Hexan) und bis 190 m μ keinen Circular dichroismus.

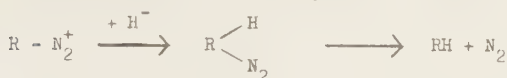
Da chirale Biphenyle sehr große Drehwerte zeigen, verwundert es zunächst, daß die Mislowische Verbindung und die von mir synthetisierte Verbindung keine optische Drehung zeigen. Wenn man aber bedenkt, daß die beiden möglichen Konformationen dieser Verbindungen energetisch fast gleichwertig sind, d.h. die Population der syn- und anti-Konformation gleich groß ist, versteht man sofort, weshalb die Verbindungen optisch inaktiv sind. Die syn- und anti-Konformation rufen entgegengesetzte CD hervor, die sich gegenseitig kompensieren.

Reine chirale Verbindungen müssen nicht unbedingt optisch aktiv sein.

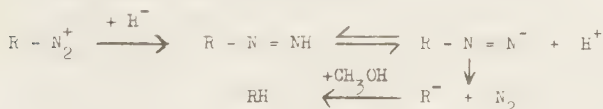
7. Zum Mechanismus der Antazotierung von Diazoniumfluorboraten mit Hilfe von Natriumborarat

Für den Reaktionsmechanismus der Zersetzung von Diazoniumfluorboraten mit Natriumborarat kommen drei Mechanismen in Frage.

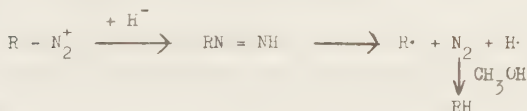
1) Übertragung des H als Hydridion



2) Übertragung des H als Proton



3) Übertragung des H als Radikal



Natürlich könnte man noch andere Mechanismen in Betracht ziehen, sie stellen aber nur verfeinerte Vorstellungen der oben genannten Möglichkeiten dar. Für die Übertragung des H als Radikal und Proton wird Phenylhydrazid als Zwischenstufe postuliert.

Für die Zersetzung des Phenylhydrazids in Acetonitril wurde von B.M. Kosower²⁴ eine Kinetik 2. Ordnung festgestellt. Ein bimolekularer Mechanismus zwischen zwei Radikalpartnern innerhalb eines Lösungsmittels wurde als Erklärung vorgeschlagen. Die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante für das Verschwinden von Phenylhydrazid-d ist beträchtlich kleiner, als die entsprechende Geschwindigkeitskonstante bei Phenylhydrazid. $k_H/k_D = 5 - 4$.

Ob solch ein Mechanismus bei der Zersetzung des Diazoniumsalzes mit Natriumborarat in Frage kommt, ist ungewiss.

Um sich Klarheit zu verschaffen, führte ich die Zersetzung des 3,3'-Tetrazonium-biphenyl-fluorborats unter verschiedenen Bedingungen durch. Die folgende Tabelle zeigt die Resultate.

Reaktionsmedium	Eingesetztes Hydrid	d ₀	d ₁	d ₂	d
CH ₃ OD	NaBH ₄	16%	42%	43%	64%
CD ₃ OD	NaBD ₄	8%	34%	57%	74%
CD ₃ OD	NaBH ₄	7%	36%	57%	75%
CH ₃ OH	NaBD ₄	96%	3%	0%	2%

Tabelle 13

d₀ = Prozentgehalt an Bimesityl

d₁ = " " 3-Monodeutero-bimesityl

d₂ = " " 3,3'-Dideutero-bimesityl

d = d₂ + d₁/2. Prozentsatz der von Deuterium besetzten Stellen, bezogen auf die möglichen von Deuterium zu besetzenden Stellen.

Der Deuterierungsgrad wurde massenspektrometrisch ermittelt. $\bar{d} \pm 1\%$. Die Versuchsergebnisse waren innerhalb 4% reproduzierbar. Die eingesetzten deuterierten Reagenzien waren zu ca. 98% deuteriert.

Den niedrigen Deuterierungsgrad von ca. 75% erkläre ich als Folge des mit dem Tetrazoniumfluorborats eingeschleppten Wassers und des hohen Isotopeneffekts von $k_H/k_D = 4 - 5$, wie ihn Kosower ²⁴ bei der Zersetzung des Phenylidiimids in Acetonitril feststellte. Stellt man das Tetrazoniumfluorborat in D₂O her, dann erhöht sich der Deuterierungsgrad auf ca. 85%.

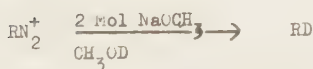
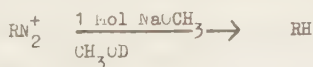
Was sofort auffällt, ist die Tatsache, daß das eintretende Deuterium nicht vom Natriumordeuterid stammt. Damit ist der vorgeschlagene Hydridübertragungsmechanismus ausgeschlossen.

Die Tabelle zeigt ferner, daß der größte Teil des eintretenden Deuteriums (ca. 85%) von der alkoholischen Gruppe stammt.

Nur ca. 15% des Deuteriums stammen von der α -Stellung des Methanols.

Die Zahlen deuten darauf hin, daß die Reaktion vorwiegend anionisch verläuft. Neben der anionischen Reaktion kann eine zweite radikalische Parallelreaktion verlaufen, und zwar durch die Abstrahierung von Protonen aus der Methylgruppe.

In diesem Zusammenhang sind die Ergebnisse von J.F. Bunnett ³⁵, R.W. Hoffmann ³⁶ und R.O.C. Norman ³⁷ von Interesse. Es zeigt sich, daß der Mechanismus der Entazotierung von ortho-Halobenzol-diazonium-ionen durch Natriummethylat in Methanol stark von der Basenkonzentration abhängt. Durch die Benutzung von Monodeuteromethanol als Lösungsmittel konnte gezeigt werden, daß in Gegenwart von 1 Mol NaOCH_3 pro Mol ortho-Chlorbenzoldiazoniumsalz das entstehende Chlorbenzol nahezu deuteriumfrei ist. Führt man die Reaktion aber in Gegenwart von 2 Mol NaOCH_3 , dann entsteht vorwiegend deuteriertes Chlorbenzol. Beide, ortho-Chlorphenylradikal und anion, sind denkbare Zwischenstufen zum Chlorbenzol. Das Radikal abstrahiert Protonen von der α -Stellung des Methanols. Das Anion reagiert wie eine Base gegenüber CH_3OD , wobei es ein Deuteriumatom von der alkoholischen Gruppe entfernt. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß bei Gegenwart von wenig Base die Reaktion vorwiegend radikalisch verläuft, bei Überschuß an Base überwiegt der anionische Mechanismus.



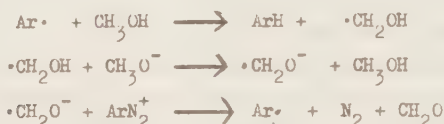
Die folgende Tabelle liefert die Übersicht über die Versuche. ³⁵

Eingesetzte Verbindung	Mol NaOCH_3	Deuterierungsgrad
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{BF}_4$	0,1 2	12% 7,2
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{BF}_4$	0,1 2	3% 37,2
$m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{BF}_4$	0,1 2	7% 78,1
$o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{BF}_4$	0,1 2	3% 91,0
$p\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{BF}_4$	0,1 2	2% 4,2

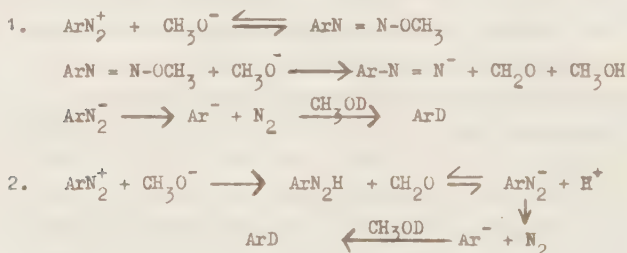
Tabelle 14

wie man sieht, treffen die beschriebenen Verhältnisse nur auf meta- und ortho-Chlorbenzol-diazonium-fluorborate zu. Es scheint so zu sein, daß es für die alkalische Zersetzung von Diazoniumsalzen zwei Wege gibt, die parallel verlaufen. Bei manchen Reaktionen überwiegt der radikalische Mechanismus, bei anderen der anionische.

a) Für den radikalischen Weg wird folgender Verlauf vorgeschlagen ²²:



b) Für den anionischen Weg werden zwei Möglichkeiten vorgeschlagen ²⁵:



Um die Verhältnisse bei der alkalischen Entazotierung von 3,3'-Tetrazonium-bimesityl-fluorborat zu überprüfen, zersetzte ich die Verbindung durch Zusatz von 4 Mol Natriummethylat pro Mol Tetrazoniumsalz in CH_3OD bzw. CD_3OD . Das isolierte Bimesityl war zu 3% deuteriert bzw. zu 21% deuteriert. Offensichtlich verläuft die Reaktion radikalisch. Die eintretenden Protonen stammen von der Methylgruppe des Alkohols. Den niedrigen Deuterierungsgrad in CD_3OD bei der alkalischen Zersetzung führe ich auf einen hohen Isotopeneffekt zurück (bei der Zersetzung wurde NaOCH_3 eingesetzt).

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Entazotierung mit Natriumborarat vorwiegend anionisch verläuft, mit Natriummethylat dagegen fast ausschließlich radikalisch.

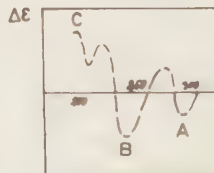
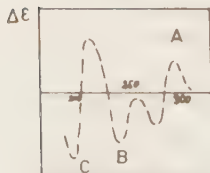
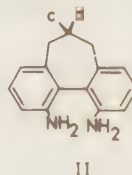
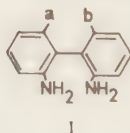
Bei der Entazotierung mit Natriumborarat - d_4 isoliert man neben 3,3'-Dideutero-bimesityl stets deuteriumfreies 3,3'-Difluor-bimesityl und 3 - Fluor - 3' - deutero-bimesityl. Zersetzt man 3,3'-Tetrazonium-bimesityl-fluorborat in siedendem CD_3OD , dann erhält man ausschließlich deuteriumfreies 3,3'-Difluor-bimesityl. Durch die Entazotierung von optisch aktivem Tetrazoniumsalz erhält man das optisch aktive 3,3'-Difluor-bimesityl. Die Entazotierung und Fluorierung sind Konkurrenzreaktionen, die sich nur an den 3,3'-Stellungen abspielen. Wären die 5,5'-Stellungen vom Wasserstoff angegriffen worden, dann müßte man auch deuteriertes 3,3'-Difluor-bimesityl im Reaktionsgemisch finden, was nicht der Fall ist. Außerdem kann man das optisch aktive 3,3'-Difluor-bimesityl isolieren, wodurch weiter deutlich wird, daß die Reaktion spezifisch an den 3,3'-Stellungen erfolgt. Diese Tatsachen zeigen, daß das isolierte 3,3'-Dideutero-bimesityl nicht racemisiert sein kann, gleichgültig nach welchem Mechanismus der Wasserstoff bei der Reduktion die Diazoniumgruppe ersetzt.

8. Zusammenfassung

Nach der Mislow - Kirkwoodschen Theorie sollten optisch aktive S-konfigurierte Biphenylderivate vom Typ I bei einem dihedralen Winkel $\theta = 90^\circ$ keine Drehung zeigen. Bei $\theta > 90^\circ$ (anti-Konformation) sollte die Drehung negativ sein, bei $\theta < 90^\circ$ (syn-Konformation) dagegen positiv.



Um diese Theorie zu überprüfen, wurden mehrere freie (Typ I) und überbrückte (Typ II) chirale Aminobiphenyle hergestellt.



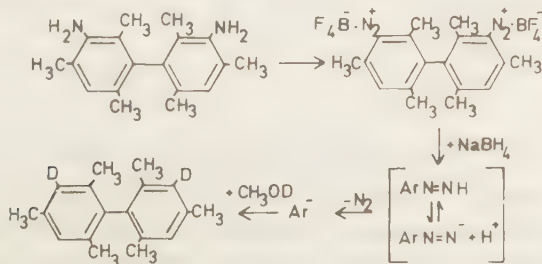
Durch die Brücke ist die Konformation bei Typ II festgelegt. Durch Säurezusatz kann es bei Typ I zu einem Konformationswechsel kommen, bei Typ II dagegen nicht. Die CD - Spektren wurden in Abhängigkeit von dem pH - Wert des Lösungsmittels aufgenommen. Dabei erhielt man für beide Verbindungstypen charakteristische CD - Spektren (S - Konfiguration).

Die A-Bande wurde dem optisch aktiven Aminochromophor zugeordnet, durch Säurezusatz wird die Bande unterdrückt. Bande C ändert bei den freien Aminobiphenylen (Typ I) durch Säurezusatz ihr Vorzeichen, bei den überbrückten Verbindungen (Typ II) dagegen nicht. Die C-Bande ist für die Konformation kennzeichnend und erfüllt in ihrem Verhalten qualitativ die Voraussagen der modifizierten Mislow - Kirkwoodschen Theorie. Bande B ist für die absolute Konfiguration der freien und überbrückten Aminobiphenyle charakteristisch. Eine sichere Zuordnung der Banden im komplexen CD - Spektrum könnte man nur dann vornehmen, wenn eine genaue theoretische Berechnung aller möglichen Elektronenübergänge vorläge.

Die absolute Konfiguration von (+)-3,3'-Diamino-bimesityl-(26) wurde durch Vergleich der CD - Spektren von (+)-26 und seiner Derivate mit den CD - Spektren von (S)-22 und seiner Derivate als S - Konfiguration bestimmt. Weiterhin wurde gezeigt, daß die langwellige CD - Bande bei S - konfigurierten Salicylidenderivaten von Aminen positiv ist. Auf Grund dieser Beobachtung läßt sich die absolute Konfiguration von Aminen sehr einfach bestimmen.

Ausgehend von (S)-26 wurde durch Entazotierung des Fluorborats mit Natriumbordeuterid (S)-3,3'-Dideutero-bimesityl hergestellt. ($d_2 = 72\%$). Die Verbindung ließ keine Drehung erkennen. (Meßgrenze des Polarimeters $\alpha = \pm 0,002^\circ$)

Durch Versuche mit verschiedenen deuterierten Ausgangsmaterialien wurde gezeigt, daß bei der Entazotierung von Diazoniumsalzen mit Natriumborarat nicht der Hydridwasserstoff übertragen wird, sondern das saure Proton des Lösungsmittels. Sehr wahrscheinlich verläuft die Reaktion über Aryldiimid nach folgendem Mechanismus:



9. Experimenteller Teil

Vorbemerkung

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Kofler - Heiztisch bestimmt und sind nicht korrigiert.

CD - Spektren : Dichrograph II (Fa. Roussel Jouan, Paris)

IR - Spektren : Perkin - Elmer 421

ORD - Spektren: Perkin - Elmer

UV - Spektren : Cary 14

Massenspektren: Atlas CH 4

Zur Säulenchromatographie diente Kieselgel (ϕ 0,08) der Fa. E. Merck, Darmstadt. Für die präparative Schichtchromatographie diente Kieselgel PF₂₅₄ der Fa. E. Merck, Darmstadt.

(R)-2,2'-Dinitro-dephensäure-(6,6')-(8)

8 wurde nach der Methode von A.W. Ingersoll und J.W. Little hergestellt und in Antipoden zerlegt.⁴⁶

Schmp. = 230 - 231° $[\alpha]_D^{20} = +127^{\circ}$ (C = 1,0 Methanol)

(Lit.⁴⁶ Schmp. 230 - 231°)

(R)-2,2'-Dinitro-6,6'-diphensäuredimethylester-(9)

9 wurde nach der bereits beschriebenen Methode von A.W. Ingersoll und J.W. Little hergestellt.⁴⁶

Schmp. = 141 - 142° $[\alpha]_D^{20} = +113$ (C = 4,9 Essigester)

(Lit.⁴⁶ Schmp. 141 - 142°)

2,2'-Diamino-6,6'-diphensäure-dimethylester-(24)

Eine Lösung von 770 mg 2,2'-Dinitro-6,6'-diphensäure-dimethylester in 50 ccm Essigester wird mit etwas Raney - Nickel unter Atmosphärendruck bei Zimmertemperatur hydriert. Nach beendeter

Wasserstoffaufnahme filtriert man und engt die Lösung ein. Beim Stehenlassen fallen farblose Kristalle aus, die man zwei Mal aus Essigester umkristallisiert. 340 mg (48% d.Th.) Schmp. = 127°

$C_{16}H_{16}N_2O_4$ (300,3)	Ber C 63,99	H 5,37	N 9,33
	Gef 64,24	5,34	9,14
(-)-(S) Gef	64,00	5,37	9,44

(-)-(S)-10 wurde analog dem Racemat hergestellt.

Schmp. = 159° $[\alpha]_{365} = -253^{\circ}$ (C = 0,0989 MeOH/H₂O 1:1)

2,2'-Bissalicylidenamino-6,6'-diphenylsäure-dimethylester-(32)

Die Suspension von 60 mg 2,2'-Diamino-6,6'-diphenylsäure-dimethylester in 2 ccm Äthanol versetzt man mit 100 mg frisch destilliertem Salicylaldehyd, wobei sich eine klare gelbe Lösung bildet. Man läßt 12 Stunden stehen und filtriert den entstandenen Niederschlag ab. Zur Analyse trocknet man im Hochvakuum bei 120°. 80 mg (81% d.Th.) Schmp. = 195°

$C_{13}H_{24}O_6N_2$ (508,51)	Ber C 70,85	H 4,76	N 5,51
	Gef 70,95	4,72	5,61
(+)-(S) Gef	70,96	4,85	5,50

(+)-(S)-32 wurde nach dem gleichen verfahren wie das Racemat hergestellt. Schmp. = 155° $[\alpha]_{365} = +169^{\circ}$ (C = 0,00604 Methanol)

(R)-2,2'-Bis-(hydroxymethyl)-6,6'-dinitro-biphenyl-(10)

(R)-10 wurde nach der von K. Mislow beschriebenen Methode hergestellt.⁴⁷ Schmp. = 120 - 121° $[\alpha]_D = +65^{\circ}$ (C = 0,3 Essigester)

(Lit.⁴⁷ Schmp. = 120 - 121°)

2,2'-Bis-(hydroxymethyl)-6,6'-diamino-biphenyl-(25)

Ein Gemisch von 300 mg 2,2'-Bis-(hydroxymethyl)-6,6'-dinitro-biphenyl-(10) und etwas Raney - Nickel in 30 ccm Äthanol wird unter Atmospharendruck und bei Zimmertemperatur hydriert.

sehr beschleierter wasser, aufnahme Filtriert man das wasser
 ab und läßt die lösung ein. der ausgeschiedene Niederschlag
 wird aus Alkohol umkristallisiert. 200 mg (82% d.Th.)
 Schmp. = 185 - 186°

$C_{14}H_{16}N_2O_2$ (244,3) Ber C 68,83 H 6,60 N 11,47
 Gef 68,83 6,65 11,48
 (-)-(S) Gef 68,81 6,62 11,56

(-)-(S)-25 wird nach dem gleichen Verfahren wie das Racemat her-
 gestellt. Schmp. = 158° $[\alpha]_{365} = -447^{\circ}$ (C = 0,105 MeOH/H₂O 1:1)

(R)-2,2'-Bis-(brommethyl)-6,6'-dinitro-biphenyl-11)

(R)-11 wurde nach der Methode von K. Mislow hergestellt.⁴⁷
 Schmp. = 168 - 170° $[\alpha]_D = +45^{\circ}$ (C = 0,1 Dioxan)
 (Lit.⁴⁷ Schmp. = 169 - 171°)

(R)-2,7-Dihydro-4',1''-dinitro-3,4,5,6-dibenzazepinium-1-spiro-
piperidinium-bromid-(14)

Zu einer Lösung von 0,19 g piperidin in Benzol wurde eine Lösung
 von 0,35 g (R) -2,2'-Bis-(brommethyl)-6,6'-dinitro-biphenyl in
 Benzol hinzugegeben. Der ausgeschiedene gelbe Niederschlag wird
 in wenig Wasser aufgelöst. Beim Zusatz einer konz.-Kaliumhydroxid-
 lösung scheidet sich ein Öl aus, das beim Kratzen fest wird.
 Der Niederschlag wird in Aceton gelöst und filtriert. Das Filtrat
 wird eingedampft, den Rückstand trocknet man bei 70° im Hoch-
 vakuum. 100 mg (24% d. Th.)

Schmp. = 268° $[\alpha]_{365} = -3415^{\circ}$ (C = 0,01551 Methanol)

$C_{19}H_{20}O_4N_2Br$ (434,4) Ber C 52,54 H 4,64 N 9,67
 Gef 52,14 4,95 9,53

Mol.-Gewicht : 434 (Massenspektrum) s. Lit.⁵²

(Lit.⁴⁸ Schmp. = 169 - 171° $[\alpha]_{365} = -706^{\circ}$ C = 0,08 Wasser)

(R)-2,7-Dihydro-4',1''-diamino-3,4,5,6-dibenzazepinium-1-spiro-piperidinium-bromid-(17)

434 mg (R)-2,7-Dihydro-4',1''-dinitro-3,4,5,6-dibenzazepinium-1-spiropiperidinium-bromid werden in 30 ccm Äthanol mit Raney - Nickel unter Atmosphärendruck bei Zimmertemperatur hydriert. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme trennt man vom Raney - Nickel ab und engt die Lösung ein. Die eingeeengte Lösung wird mit Essigester versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Die Verbindung zersetzt sich bei $162 - 180^{\circ}$. $[\alpha]_{365}^0 = -229^0$ (C = 0,1065 MeOH/H₂O 1:1). 200mg (53% d.Th.)

C ₁₉ H ₂₄ N ₃ Br (374,3)	Ber C 60,96 H 6,46 N 11,23
	Gef 55,8 6,6 11,1

Mol.-Gewicht = 293 + M_{HBr} (Massenspektrum)

(R)-4',1''-Dinitro-1,2,3,4-dibenzo-cyclohepta-1,3-dien-6-on-(12)

(R)-12 wurde nach K. Mislow hergestellt.⁴⁷
 Schmp. = 227 - 229° $[\alpha]_D^0 = -98^0$ (C = 0,08 Dioxan)
 (Lit.⁴⁷ Schmp. = 227 - 229° $[\alpha]_D^0 = -218^0$ C = 1,1 Essigester)

(R)-4',1''-Dinitro-1,2,3,4-dibenzo-cyclohepta-1,3-dien-6-dithioglykol-(16)

Zu 80 mg (R)-4',1''-Dinitro-1,2,3,4-dibenzo-cyclohepta-1,3-dien-6-on in 3,1 ccm Eisessig gibt man 0,031 ccm Äthan-dithiol und 0,577 Nortrifluorid-ätherat. Die Lösung läßt man 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und drei Mal aus Essigester umkristallisiert.

91 mg (91% d.Th.) Schmp. = 258 - 259° $[\alpha]_{365}^0 = -4310^0$
 (C = 0,00918 Methanol)

C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₄ S ₂ (374,4)	Ber C 54,43 H 3,77 N 7,48
	Gef 54,48 3,91 7,28

(K)-4',1''-Diamino-1,2,3,4-dibenzo-cyclohepta-1,3-dien-6-dithio-
glykol-(12)

37 mg (R)-4',1''-Dinitro-1,2,3,4-dibenzo-cyclohepta-1,3-dien-6-dithio-glykol werden mit etwas Raney - Nickel in 10 ccm Essig-ester unter Atmosphärendruck bei Zimmertemperatur hydriert. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme filtriert man vom Raney - Nickel ab und dampft die Lösung ein. Den Rückstand kristallisiert man aus Ethanol/Cyclohexan um. 12 mg (30% d.Th.) Schmp. = 220°

$$[\alpha]_{365} = -506 \quad (C = 0,01896 \text{ Dioxan})$$

$C_{17}H_{18}N_2S_2$ (314,5)	Ber	C 64,92	H 5,77	N 8,91
	Gef	65,25	5,85	9,30

Mol.-Gewicht : 314 (Massenspektrum)

4',1''-Diäthylamino-1,2,3,4-dibenzo-cyclohepta-1,3-dien-(20)

100 mg 4',1''-Dinitro-1,2,3,4-dibenzo-cyclohepta-1,3-dien- werden in 30 ccm Äthanol mit etwas Raney - Nickel 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Mischung wurde mit frischem Raney - Nickel versetzt und mit 2,5 mmol Hydrazinhydrat tropfenweise versetzt. Nach beendeter N_2 -Entwicklung wird der Raney - Nickel abfiltriert und die Lösung eingedampft. Der Rückstand wurde über eine Kieselgelsäule chromatographiert (Laufmittel Chloroform). Der Rückstand wurde bei 50° im Hochvakuum sublimiert.

50 mg (71% d.Th.) Schmp. = 75 - 76° $R_F = 0,8$.

$C_{19}H_{24}N_2$ (280,4)	Ber	C 81,38	H 8,63	N 9,99
	Gef	81,14	8,53	9,74
	(-)-(R) Gef	81,33	8,76	9,38

Mol.-Gewicht : 280 (Massenspektrum)

(-)-(R)-20 wurde nach dem gleichen Verfahren wie das Racemat dargestellt. Die isolierte Verbindung wurde nicht kristallin. Auch nach der Destillation im Hochvakuum bei 50° blieb sie ölig. Die Verbindung zeigte gleiche R_F , IR- und NMR - Spektren wie das Racemat. $[\alpha]_{365} = -925°$ (C = 0,0424 Methanol)

(R)-4',1''-Dinitro-1,2,3,4-dibenzo-cyclohepta-1,3-dien-6-ol-(15)

(R)-15 wurde nach der bereits von Mislow beschriebenen Methode hergestellt.⁴⁷ Schmp. = 146 - 147°

$[\alpha]_D = 696^\circ$ (C = 0,2 Essigester)

(Lit.⁴⁷ Schmp. = 133 - 137°)

(S)-4',1''-Diamino-1,2,3,4-dibenzo-cyclohepta-1,3-dien-6-ol-(18)

175 mg (S)-4',1''-Dinitro-1,2,3,4-dibenzo-cyclohepta-1,3-dien-6-ol in 20 ccm Athanol werden mit etwas Raney - Nickel versetzt und bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur hydriert. Nach beendeter wasserstoffaufnahme filtriert man den Raney - Nickel ab und dampft die Lösung ein. Der Rückstand wird drei Mal aus Benzol umkristallisiert. 110 mg (80% d.Th.) Schmp. = 156-157°

$[\alpha]_{365} = -348^\circ$ (C = 0,01262 2n - Salzsäure)

$[\alpha]_{589} = +23^\circ$ (C = 0,0445 Dioxan)

$[\alpha]_{589} = -190^\circ$ (C = 0,095 2n - Salzsäure)

$C_{15}H_{16}ON_2$ (240,3)

Ber C 74,97 H 6,71 N 11,66

Gef 74,8 6,54 11,1

Das Racemat wurde bereits von G. Sandrock synthetisiert.¹²

(Lit.¹² Schmp.-Racemat = 163 - 164°)

(R)-4',1''-Dinitro-6-brom-1,2,3,4-dibenzo-cyclohepta-1,3-dien-(35)

Zu 300 mg (R)-4',1''-Dinitro-1,2,3,4-dibenzo-cyclohepta-1,3-dien-6-ol gibt man 0,3 ccm konz.-Schwefelsäure und 3 ccm 48%iger Bromwasserstoffsäure. Die Mischung kocht man eine Stunde unter Rückfluß. Anschließend gießt man sie in 30 ccm Wasser und extrahiert mit Essigester. Die organische Phase wird eingedampft und der Rückstand über eine präparative Dünnschichtplatte getrennt (Laufmittel Benzol). 60 mg (17% d.Th.)

Schmp. = 266 - 268° $[\alpha]_{390} = -4050^\circ$ (C = 0,01272 Methanol)

$C_{15}H_{11}BrN_2$ (363,2)

Ber C 49,69 H 3,05 N 7,72

Gef 49,49 3,39 7,57

Mol.-Gewicht = 363 (Massenspektrum)

(R)-4',1''-Dinitro-1,2,3,4-dibenzo-cyclohepta-1,3-dien-6-di-carbonsäure-äthylester-(

(R)- wurde nach D.C. Iffland hergestellt.⁴²

Schmp. = 141 - 143° $[\alpha]_D = -443^\circ$ (C = 1,196 Methanol)

(Lit.⁴² Schmp. = 141 - 143°)

(S)-2,2'-Diamino-4,4'-dimethoxy-6,6'-dimethyl-biphenyl-(21)

(S)-21 wird nach der Methode von W. Steckelberg hergestellt und in Antipoden zerlegt.¹³

Schmp. = 134 - 136° $[\alpha]_{365} = -165^\circ$ (C = 0,5 Äthanol)

(Lit.¹³ Schmp. = 134 - 136°)

(S)-2,2'-Bissalicylidenamino-4,4'-dimethoxy-6,6'-dimethyl-biphenyl-(29)

(S)-29 wurde ebenfalls nach der Methode von W. Steckelberg hergestellt.¹³

Schmp. = 189 - 191° $[\alpha]_D = +500^\circ$ (C = 0,12 Dioxan)

(Lit.¹³ Schmp. = 189 - 191°)

(R)-2,2'-Diamino-6,6'-dimethyl-biphenyl-(22)

(R)-22 wurde nach den in der Literatur bereits beschriebenen Methoden hergestellt.^{41,42,43}

Schmp. = 157 - 158° $[\alpha]_D = -35^\circ$ (C = 0,1 0,1n Salzsäure)

(Lit.⁴³ Schmp. = 156°)

(S)-2,2'-Bissalicylidenamino-6,6'-dimethyl-biphenyl-(28)

(S)-28 wurde nach W. Steckelberg hergestellt.¹³

Schmp. = 166° $[\alpha]_D = +612$ (C = 0,14 Dioxan)

(Lit.¹³ Schmp. = 166°)

(S)-2,2'-Diäthylamino-6,6'-dimethyl-biphenyl-(23)

212 mg (S)-2,2'-Diamino-6,6'-dimethyl-biphenyl kocht man in 20 ccm Athanol mit etwas Raney - Nickel 12 Stunden lang unter Rückfluß. Das Raney - Nickel wird von der Lösung abfiltriert und die Lösung eingedampft. Den öligen Rückstand chromatographiert man an einer Kieselgelsäule (Laufmittel Chloroform). Man isoliert ein farbloses Öl ($n_D^{20} = 0,6$), das man bei 60° im Hochvakuum destilliert. 80 mg (29% d.Th.) $[\alpha]_{365}^{20} = +513^{\circ}$ (C = 0,1116 Methanol)

C ₁₈ H ₂₄ N ₂ (268,4)	Ber C 80,55 H 9,01 N 10,44
	Gef 80,40 8,96 10,41

(R)-(+)-2,2'-Diamino-1,1'-binaphtyl-(27)

(R)-27 wurde nach den in der Literatur bereits beschriebenen Methoden hergestellt.^{44,45}

Schmp. = 243° $[\alpha]_D^{20} = +168^{\circ}$ (C = 0,02 Dioxan)

(Lit.⁴⁵ Schmp. = 243°)

(R)-2,2'-Bissalicylidenamino-1,1'-binaphtyl-(33)

50 mg (R)-2,2'-Diamino-1,1'-binaphtyl suspendiert man in 2 ccm Athanol, dazu gibt man 50 mg Salicylaldehyd. Nach 12 Stunden filtriert man den entstandenen Niederschlag und kristallisiert aus Athanol um. Die Substanz wird bei 100° im Hochvakuum getrocknet. 80 mg (92% d.Th.) Schmp. = 276°

$[\alpha]_{589}^{20} = -292^{\circ}$ (C = 0,01 Methanol)

C ₃₄ H ₂₄ N ₂ O ₂ (492,6)	Ber C 82,90 H 4,91 N 5,69
	Gef 82,84 4,94 5,71

3,3'-Dinitro-bimesityl

Zu einer Lösung von 5,2 g Bimesityl²⁸ in 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 8 ccm Acetanhydrid läßt man unter Rühren 3 ccm rauchende Salpetersäure so langsam zutropfen, daß die Temperatur nicht über 0° ansteigt (mit Eis - Kochsalzmischung kühlen).

Anschließend wird noch eine Stunde weitergerührt, hierbei kann man die Temperatur auf 20° ansteigen lassen. Dann gießt man die Reaktionsmischung in Wasser, trennt die organische Phase ab und wäscht mehrere Male mit gesättigter Bicarbonatlösung und mit Wasser. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man 6,7 g rohes Produkt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol erhält man 5,5 g reines 3,3'-Dinitro-bimesityl (77% d.Th.). Schmp. = $161,5 - 162,5^{\circ}$ (Lit.³⁹ Schmp. = $162,5 - 163,5^{\circ}$)

(S)-3,3'-Diamino-bimesityl-(26)

Ausgehend von 3,3'-Dinitro-bimesityl wurde nach bereits beschriebenen Methoden (S)-26 hergestellt.³⁹

Schmp. = 204° $[\alpha]_D = +42^{\circ}$ (C = 1,2 Aceton)

(Lit.³⁹ Schmp. = $203,5 - 204,5^{\circ}$)

3,3'-Bissalicylidenamin-bimesityl-(27)

54 mg 3,3'-Diamino-bimesityl in 2 ccm Äthanol versetzt man mit 100 mg Salicylaldehyd. Nach einem Tag scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, der aus Äthanol umkristallisiert wird.

70 mg (74% d.Th.) Schmp. = $199 - 200^{\circ}$

$C_{32}H_{32}N_2O_2$ (476,6)

Ber C 80,64 H 6,77 N 5,88

Gef 80,49 6,71 5,87

(+)-(S) Gef 80,27 6,77 5,91

(+)-(S)-28 wurde nach dem gleichen Verfahren wie das Racemat hergestellt. Schmp. = 220° $[\alpha]_{436} = +784^{\circ}$ (C = 0,0145 Methanol)

(S)-3,3'-Dibrom-bimesityl-(30)

Zur Lösung von 220 mg (S)-3,3'-Diamino-bimesityl in 0,8 ccm halbkonzentrierter Bromwasserstoffsäure läßt man unter Rühren und Kühlen (Eis - Wassermischung) eine Lösung von 114 mg Natriumnitrit in 1 ccm Wasser tropfen. Die Lösung wird unverzüglich mit Kupferkatalysator versetzt, der wie folgt hergestellt wird:

550 mg Kupfersulfat werden in 1,6 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und mit 310 mg Natriumbromid versetzt; zur Lösung gibt man langsam unter Rühren eine Lösung von 126 mg Natriumsulfit in 0,4 ccm Wasser hinzu. Man läßt abkühlen, wäscht den Niederschlag durch Dekantieren mit Wasser und löst in 0,8 ccm konz. Bromwasserstoffsäure.

Die mit dem Katalysator versetzte Lösung wird auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach beendeter Gasentwicklung wird die wässrige Phase mit Petroläther (60 - 70°) extrahiert. Die organische Phase wird eingedampft und der Rückstand an Kieselgel mit Petroläther (60 - 70°) chromatographiert. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Äthanol erhält man farblose Nadeln. 165mg (51% d.Th.) Schmp. = 107° $[\alpha]_D = +41^\circ$ (C= 0,1084 Dioxan)

$C_{18}H_{20}Br_2$ (396,2)	Ber	C 54,56	H 5,09
	Gef	54,89	5,19

Mol.- Gewicht 396 (Massenspektrum)

Bimesityl, 3-Fluor-bimesityl und 3,3'-Difluor-bimesityl

Zu einer Lösung von 0,62 ccm konz. Salzsäure in 0,62 ccm Wasser werden 268 mg 3,3'-Diamino-bimesityl unter Rühren hinzugegeben. Zur Mischung tropft man bei 0° langsam eine gekühlte wässrige Lösung von 138 mg Natriumnitrit. Die filtrierte kalte Lösung wird mit einer kalten wässrigen Lösung von 330 mg Natriumtetrafluorborat tropfenweise versetzt. Die Mischung wird noch eine Stunde gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit 0,2 ccm einer 5%igen wässrigen Natriumtetrafluorboratlösung gewaschen. Anschließend wird mit 0,2 ccm kaltem Methanol und mit 0,2 ccm Äther gewaschen. Der Niederschlag wird 5 Stunden im Exsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Zur gekühlten (Eis - Wassermischung) Suspension des Salzes gibt man unter Rühren vorsichtig 80 mg Natriumborant. Die Mischung wird noch eine Stunde gerührt und mit Petroläther extrahiert. Die Lösung wird eingeeengt und über präparative Dünnschichtplatten (Kieselgel; Laufmittel Petroläther 60 - 70°) chromatographiert. Die drei isolierten Substanzen wurden im Hochvakuum sublimiert.

1) 3,3'-Difluor-bimesityl $R_F = 0,67$ 20 mg (7%)

Schmp. = 127° (aus Äthanol umkristallisiert)

$C_{18}H_{20}F_2$ (274,4)	Ber	C 78,78	H 7,35	F 13,85
	Gef	78,83	7,48	13,5

Mol.-Gewicht : 274 (Massenspektrum)

2) 3-Fluor-bimesityl $R_F = 0,61$ Schmp. = 109°
15 mg (6%)

$C_{18}H_{21}F$ (256,4)	Ber	C 84,32	H 8,26	F 7,41
	Gef	84,51	8,26	7,7

Mol- Gewicht : 256 (Massenspektrum)

3) Bimesityl $R_F = 0,57$ Schmp. = 101° (Lit.³⁸ Schmp. = $100,5 - 101^{\circ}$) 40 mg (17%)

(S)-3,3'-Dideutero-bimesityl

Bei der Herstellung der chiralen deuterierten Verbindung verwendet man die gleiche Methode wie bei der nicht deuterierten Verbindung. Den höchsten Deuterierungsgrad von 84% erhält man, wenn bei der Herstellung der Verbindung durchweg deuterierte Reagenzien benutzt werden.

d_0	d_1	d_2	d	
3%	24%	72%	84%	$\pm 1\%$

d_n = Prozentsatz der n-fachen deuterierten Verbindungen im Isotopengemisch.

$$d = d_1/2 + d_2$$

Schmp. = 101° . Die Verbindung zeigt keinerlei optische Aktivität (C = 20 n-Hexan bis 250 μ ; Meßgrenze des Polarimeters $[\alpha] = \pm 0,002^{\circ}$).

Daneben wurde noch (S)-3,3'-Difluor-bimesityl (7%) isoliert.

Die Verbindung war deuteriumfrei. Schmp. = 127°

$$[\alpha]_D = -0,19^{\circ} \text{ (C = 8,916 n-Hexan)}$$

Außerdem wurde noch 3-Fluor-bimesityl (6%) isoliert. Die Verbindung war zum Teil monodeuteriert ($d_1 = 64\%$). +)

+) Das isolierte deuterierte 3-Fluor-bimesityl ($d_1 = 64\%$) stammt aus einem Ansatz, bei dem der d_2 - Gehalt des isolierten Bimesityls 64% betrug.

IR - Spektrum des deuterierten Bimesityls (KBr)

d_o	2995;	2960;	2935;	2910;	2848;	2722;
$d_2 + d_1 + d_o$	3000;	2960;	2935;	2910;	2848;	2722;
d_o	- ;	1719;	1599;	1550;	1460;	1425;
$d_2 + d_1 + d_o$	2230;	1717;	1593;	1550;	1445;	1425;
d_o	1368;	-;	1165;	1025;	996;	930;
$d_2 + d_1 + d_o$	1365;	1255;	- ;	1022;	993;	940;
d_o	880;	845;	742	/ cm		
$d_1 + d_2 + d_o$	- ;	845;	856;	871;	742	/ cm

Am Verhältnis der Intensität der Banden bei 856/cm zu 871/cm läßt sich der Deuterierungsgrad qualitativ erkennen.

3,3'-Difluor-bimesityl und 3-Fluor-3'-methoxy-bimesityl

1,0 g 3,3'-Tetrazonium-bimesityl-bis-tetrafluorborat wird in 25 cm Methanol suspendiert. Die Mischung wird eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht. Die klare Lösung wird eingengt und stehengelassen. Dabei scheiden sich weiße Kristalle von 3,3'-Difluor-bimesityl ab, die sich aus Athanol umkristallisieren lassen. Die Mutterlaugen werden eingedampft und über eine Kieselsäule chromatographiert. (Laufmittel: Chloroform - n-Hexan 1 : 1) Die gesamte Menge an 3,3'-Difluor-bimesityl betrug 440 mg (75% d.Th.). Schmp. = 127° $R_F = 0,95$

Daneben wurde noch 3-Fluor-3'-methoxy-bimesityl (80 mg, 13% d.Th.) isoliert, die sich nicht kristallisieren ließen. Das farblose Öl wurde zur Analyse bei 60° im Hochvakuum destilliert.

$C_{19}H_{23}OF$ (286,4)	Ber	C 79,67	H 8,10	F 6,63
	Gef	79,76	8,12	7,0

Mol.-Gewicht : 286 (Massenspektrum)

10. Literaturverzeichnis

1. F. Kaufler A. 351, 151 (1967)
2. C.H. Christie und
J. Kenner J. Chem. Soc. London
121, 614 (1922)
123, 779 (1923)
123, 1948 (1923)
3. a) W. Kuhn u. K. Bein Z. physik. Chem. 24 (B) 335
(1934)
b) W. Kuhn u. R. Hometsch Helv. Chim. Acta 27, 1080, 1346
(1944)
4. F. Newman, P. Rutkin
u. K. Mislów J. Amer. Chem. Soc. 80, 465
(1958)
5. a) H. Akimoto, T. Shiori,
Y. Litaka u. S. Yamada Tet. Let. 97 (1968)
b) S. Yamada u. H. Akimoto Tet. Let. 3967 (1968)
6. a) G.C. Hampson u.
K. Weissberger J. Amer. Chem. Soc. 58, 2111
(1936)
b) T. Sato Bull. Chem. Soc. Japan 33, 501
(1960)
c) A.C. Littlejohn u.
J.W. Smith J. Chem. Soc. 1954, 2554
d) E. Bergmann u. L. Engel Z. physik. Chem. 8B, 111 (1930)
15B, 85 (1931)
e) M. Lumbroso Bull. Soc. Chim. France 16,
D 387 (1949)
f) R.J.W. Le Fèvre u.
H. Vine J. Chem. Soc. 1938, 967
7. J.Y.H. Chan, C.G. Le Fèvre
u. R.J.W. Le Fèvre J. Chem. Soc. 1959, 2666
8. a) O. Bastiansen Acta Chem. Scand. 3, 408 (1949)
b) H. Suzuki Bull. Chem. Soc. Japan 32, 1340
(1959)
c) O. Bastiansen Acta Chem. Scand. 4, 926, (1950)
d) O. Bastiansen u.
L. Smedvik Acta Chem. Scand. 8, 1593 (1954)
e) G.B. Robertson Nature 191, 593 (1961)
f) O. Bastiansen u. A.A.
A. Skancke Acta Chem. Scand. 21, 587 (1967)
9. S. Brownstein J. Amer. Chem. Soc. 80, 2300
(1958)

10. a) B. williamson u.
C. Rodebusch J. Amer. Chem. Soc. 63, 3018
(1941)
- b) G.H. Deaven, D.M. Hall,
H.S. Leslie u. E.E.
Turner J. Chem. Soc. 1952, 854
- c) F.M. Lveritt, D.M. Hall
u. E.E. Turner J. Chem. Soc. 1955, 2286
- d) F.J. Adrian J. Chem. Phys. 28, 608, (1958)
- e) L.W. Rickett, G.F.
Walter u. H. France J. Amer. Chem. Soc. 58, 2296
(1936)
11. H.M.L. Dieteren u. A.C.
Koningsberger Recueil Trav. Chim. Pays-bas
82, 5 (1963)
12. a) H. Musso u. G. San-
drock Chem. Ber. 97, 2076 (1964)
- b) H. Musso u. G. San-
drock Angew. Chemie 72, 322 (1960)
- c) G. Sandrock Dissertation, Marburg (1963)
13. a) H. Musso u. W.
Steckelberg Liebigs Ann. Chem. 693, 187
(1966)
- b) H. Musso u.
W. Steckelberg Chem. Ber. 101, 1510 (1968)
- c) W. Steckelberg Dissertation, Marburg 1965
14. C. Djerassi, L.E. Geller
u. L.J. Eisenbraun J. Org. Chem. 25, 1 (1960)
15. C. Djerassi Proc. Chem. Soc. 314 (1964)
16. a) M. Pestmer u. E.
Mayer - Fitsch Monatsh. 70, 104 (1937)
- b) L.W. Rickett, M. Groth,
S. Luckworth u.
J. Cuncliffe J. Amer. Chem. Soc. 72, 44
(1950)
- c) B. williamson u.
C. Rodebusch J. Amer. Chem. Soc. 63, 3018
(1941)
- d) W. Kuhn u. R. Rometsch Helv. Chim. Acta, 27, 1080
(1944)
17. A. Mislow, E. Bunnenberg,
R. Records, A. Wellman u.
C. Djerassi J. Amer. Chem. Soc. 85, 1342
(1963)
18. a) D. Bertin u. M. Legendre C.R. hebd. Seances Acad. Sci.
256, 960 (1963)

- b) M. Janot, Qui Khuong -
Hun u. R. Goutarel C.R. hebd. Seances Acad. Sci.
250, 2445 (1960)
- c) V. Cerny, L. Lábler u.
F. Sorm Chem. Listy. 50, 1126 (1956)
19. Optical Circular Dichroism L. Velluz, M. Legrand u. M.
Grosjean, Verlag Chemie (1965)
Seite 143
20. a) G.R. Clemo, R. Raper u.
A.C. Robson J. Chem. Soc. 431 (1939)
- b) G.R. Clemo u.
A. McQuillan J. Chem. Soc. 808 (1936)
- c) G.R. Clemo u. G.A. Swan J. Chem. Soc. 1960 (1939)
J. Chem. Soc. 370 (1942)
21. R. Adams u. D.S. Tarbell J. Amer. Chem. Soc. 60, 1260
(1938)
22. C. Frank McGrew u. R. Adams J. Amer. Chem. Soc. 59 1497
(1937)
23. R.L. Burwell jr. F. Hummel
u. E.S. Wallis J. Org. Chem 1, 332 (1936)
24. H. Erlenmeyer u.
H. Schenkel Helv. Chim. Acta 19, 1169, 331
(1936)
25. H. Erlenmeyer u. H. Gartner Helv. Chim. Acta 19, 145, 331
(1936)
26. H. Erlenmeyer, A.O.L. Fischer
u. E. Baer Helv. Chim. Acta 20, 1012
(1937)
27. E. L. Eliel J. Amer. Chem. Soc. 71, 3970
(1949)
28. a) A. Streitwieser, J.R.
Wolfe u. W.D. Schaeffer Tetrahedron (London) 6, 338
(1959)
- b) H.J. Dauben u. L.L. McCoy J. Amer. Chem. Soc. 81, 5404
(1959)
29. G.K. Helmkamp u.
B.F. Rickborn J. Org. Chem. 22, 479 (1957)
30. K. Mislow, R.E. O'Brien
u. H. Schaeffer J. Amer. Chem. Soc. 82, 5512
(1960)
31. C. Martius u. G. Schorre Liebigs Ann. Chem. 570, 140
(1950)

32. Y. Pocker Proc. Chem. Soc.(London)
1961, 140
33. K. Mislow, R. Graeve,
A.J. Gordon u. G.H. Wahl jr. J. Amer. Chem. Soc. 86, 1733
(1964)
34. E.M. Kosower u. P.C. Huang J. Amer. Chem. Soc. 87, 4645
(1965)
J. Amer. Chem. Soc. 89, 3910
(1967)
35. a) J.F. Bunett u.
Hiroaki Takayama J. Amer. Chem. Soc. 90, 5173
(1968)
- b) J.F. Bunett, D.A.R.
Happer u. H. Takayama Chem. Comm. 367(1966)
- c) J.F. Bunnet u. D.A.R.
Happer J. Org. Chem. 32, 2701 (1967)
36. R.W. Hoffmann Chem. Ber. 97, 2763, 2772 (1964)
Chem. Ber. 98, 222 (1965)
Chem. Ber. 100, 1465, 1474 (1967)
37. R.O.C. Norman u. B.C.
Gilbert Advanc. Phys. Org. Chem. 5, 74
(1967)
38. P. Kovacic u. Chisung Wu J. Org. Chem. 26, 761 (1961)
39. W.W. Moyer u. R. Adams J. Amer. Chem. Soc. 51, 630
(1929)
40. H.L. Wheeler u. L.M. Liddle J. Amer. Chem. Soc. 42, 451
(1909)
41. F. Ullmann u. L. Frentzel Ber. 38, 727 (1905)
42. G. Sandrock Diplomarbeit Universität
Göttingen
43. J. Meisenheimer u.
M. Höring Ber. 60, 1425 (1927)
44. A. Hantzsch u. M. Schmiedel Ber. 30, 71 (1897)
45. R. Kuhn u. P. Goldfinger Ann. 470, 183 (1929)
46. A.W. Ingersoll u.
J.W. Little J. Amer. Chem. Soc. 56, 2123
(1934)
47. R. Newman, P. Rutkin u.
K. Mislow J. Amer. Chem. Soc. 80, 465
(1958)

48. D.O. Fitts, M. Siegel u.
K. Mislow J. Amer. Chem. Soc. 80, 480
(1958)
49. D.O. Iffland u. H. Siegel J. Amer. Chem. Soc. 80, 1947
(1958)
50. J.A. Berson J. Amer. Chem. Soc. 78, 4170
(1956)
51. K. Mislow, M.A.W. Glass,
R.E. O'Brien, P. Rutkin,
D.H. Steinberg, J. Weiss
u. C. Djerassi J. Amer. Chem. Soc. 84, 1455
(1962)
52. M. Hesse Fortschritte der chem. Forschung
8 (1967)
53. K. Mislow Introduction To Stereochemistry.
W.A. Benjamin, Inc. New York /
Amsterdam 1966.
54. E.A. Braude u. F.C. Nachod Determination Of Organic
Structures By Physical Methods.
Academic Press, Inc. New York
N.Y. 1955.

Lebenslauf

Am 2. April 1942 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Max Bloch und seiner Frau Fanni, geb. Kaminski, in Jerusalem geboren. Mein Vater hatte Deutschland noch früh genug verlassen, um der Verfolgung durch die Nationalsozialisten zu entgehen. Von 1948 bis 1957 besuchte ich die Schule in Jerusalem. Als meine Eltern 1957 nach Deutschland zurückkehrten, wurde ich nach England in das Whittingham - College (Brighton) geschickt. 1957 trat ich in das Leibniz - Gymnasium in Hannover ein, wo ich 1962 meine Reifeprüfung ablegte. Anschließend begann ich das Chemie - Studium an der TH Hannover. Nach bestandener Vordiplomprüfung wechselte ich zur FU Berlin. 1967 bestand ich dort die Diplomprüfung. Das Thema meiner Diplomarbeit lautete: Die Umsetzung von syn- α - Amino-ketoximen mit asym.-Dichlor-dimethyl-äther. Seitdem arbeite ich an meiner Dissertation bei Herrn Prof. Dr. H. Musso.

